N° d'ordre : 396

N° ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 8074

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel LAMOTTE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES FAIBLES PAR SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE

APPLICATION A L'INTERPRETATION DES PHENOMENES LIES AUX INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES LOCALISEES ET AUX INTERACTIONS ORIENTEES

Soutenue le 30 mars 1973, devant la Commission d'Examen :

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président*

J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur ....

P. BOTHOREL, Professeur .....

A. ROUSSET, Membre correspondant de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Pau ..... *Examinateurs*

Mme J. KAHANE-PAILLOUS, Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

— 1973 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547309_0009

N° d'ordre : 396

N° ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 8074

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel LAMOTTE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES FAIBLES
PAR SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE

APPLICATION A L'INTERPRETATION DES PHENOMENES
LIES AUX INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES LOCALISEES
ET AUX INTERACTIONS ORIENTEES

Soutenue le 30 mars 1973, devant la Commission d'Examen :

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur..... *Président*

J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur....
P. BOTHOREL, Professeur.....
A. ROUSSET, Membre correspondant de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Pau.....
M^me^ J. KAHANE-PAILLOUS, Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble

Examinateurs

— 1973 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS,

A MA FEMME,

en témoignage de ma reconnaissance.

A V A N T - P R O P O S

Les recherches exposées dans ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique A de l'Université de Bordeaux I, sous la direction de Monsieur le Professeur JOUSSOT-DUBIEN. Je suis heureux de lui témoigner ici ma reconnaissance pour l'accueil qu'il me fit dans son équipe de recherche et pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie Monsieur le Professeur PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut et Directeur de la Fédération des Laboratoires de Chimie Physique de Bordeaux, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma respectueuse admiration et mes remerciements à Monsieur le Professeur ROUSSET, Membre Correspondant de l'Institut et Professeur à la Faculté des Sciences de Pau, qui, alors qu'il dirigeait le Laboratoire d'Optique Moléculaire de Bordeaux, eu la charge de m'initier aux travaux de recherche.

Madame KAHANE-PAILLOUS, Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble, m'a fait bénéficier de fructueuses discussions. Je la prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour l'accueil qu'elle m'a réservé à plusieurs reprises dans son laboratoire et pour avoir accepté de venir juger mon travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur BOTHOREL pour l'intérêt qu'il a porté à l'interprétation de mes résultats et pour avoir également accepté de faire partie du jury.

L'aide amicale de tous les membres du laboratoire m'a toujours été d'un grand secours. Je tiens à les remercier tous et particulièrement Mesdemoiselles LABADIE et BELLOCQ ainsi que Messieurs POTVIN et DALEAU pour leur précieuse collaboration technique.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES FAIBLES

PAR SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE

APPLICATION A L'INTERPRETATION DE PHENOMENES

LIES AUX INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES LOCALISEES

ET AUX INTERACTIONS ORIENTEES

S O M M A I R E

INTRODUCTION..... p 1

- PREMIERE PARTIE -

EFFET DE SOLVANT SUR LES DEPLACEMENTS SPECTRAUX DES BANDES D'ABSORPTION ELECTRONIQUE. ETUDE DES INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES : SOLUTE-SOLVANT.

CHAPITRE I - Théories générales de l'effet de solvant sur les déplacements des bandes d'absorption électronique..... p 5

I - Généralités..... p 5

II - Les interactions moléculaires..... p 7

III - Aspects théoriques du problème..... p 9

1°) Historique - Approche empirique..... p 9

2°) Approches théoriques..... p 10

CHAPITRE II - Calcul théorique des déplacements des bandes d'absorption selon le modèle de BELL-ONSAGER..... p 13

I - Introduction..... p 13

II - Formalisme de Mc RAE..... p 13

III - Etude critique du formalisme de Mc RAE..... p 18

1°) Calcul du champ réactionnel à l'état fondamental..... p 18

2°) Calcul du champ réactionnel à l'état de FRANCK-CONDON ..... p 19

3°) Remarques sur la formulation de Mc RAE..... p 19

IV - Améliorations apportées à la formulation de Mc RAE. p 20

1°) Interactions dipolaires..... p 20

2°) Interactions de dispersion..... p 23

V - Expression du déplacement des bandes d'absorption par effet de solvant..... p 25

VI - Conclusion..... p 25

CHAPITRE III - Effet de solvant sur les bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ de la parabenzoquinone et de quelques dérivés substitués du benzène..... p 27

I - Phénoménologie et caractère prévisionnel de la théorie des effets de solvant..... p 27

II - Cas de la parabenzoquinone..... p 31

1°) Conditions expérimentales..... p 31

2°) Résultats expérimentaux..... p 31

3°) Interprétation..... p 33

4°) Application des formulations théoriques aux déplacements de la bande à 280 nm de la parabenzoquinone..... p 40

5°) Conclusion..... p 47

III - Interactions dipolaires et effets de solvant sur les bandes d'absorption de quelques dérivés nitrés et chlorés du benzène..... p 49

1°) Généralités..... p 49

2°) Résultats..... p 49

IV - Confirmation et discussion de nos hypothèses..... p 63

1°) Déplacements spectraux dans le dioxane..... p 63

2°) Estimation de la contribution des interactions quadrupolaires..... p 65

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE..... p 67

- DEUXIEME PARTIE -

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES CARBURES AROMATIQUES POLYNUCLEAIRES EN SOLUTION DANS LES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES A L'ETAT LIQUIDE ET MONOCRISTALLIN ET ET DANS LE POLYETHYLENE

INTRODUCTION..... p 69

CHAPITRE I - Interprétation des déplacements des bandes d'absorption des carbures polynucleaires en solution dans les carbures aliphatiques normaux et ramifiés..... p 73

I - Généralités..... p 73

II - Résultats expérimentaux..... p 75

III - Interprétation..... p 79

IV - Estimation théorique des énergies d'interactions de VAN DER WALLS entre le naphtalène et les carbures aliphatiques..... p 83

1°) Approches théoriques..... p 83

2°) Principe de la méthode de calcul..... p 84

3°) Résultats..... p 87

V - Conclusion..... p 93

CHAPITRE II - Etude de l'état de dispersion et de l'orientation du naphtalène et de l'anthracène dans des monocristaux de n-heptane et de n-nonane..... p 95

I - Généralités..... p 95

II - Méthode expérimentale..... p 97

1°) Préparation des monocristaux..... p 97

2°) Enregistrement des spectres d'émission..... p 101

III - Analyse des spectres d'absorption..... p 101

1°) Naphtalène..... p 101

2°) Anthracène..... p 105

IV - Interprétation..... p 109

1°) Cristallites..... p 109

2°) Molécules isolées..... p 113

V - Conclusion..... p 118

CHAPITRE III - Mesure du degré d'orientation de quelques carbures aromatiques en solution solide dans du polyéthylène étiré... p 121

I - Généralités..... p 121

II - Conditions expérimentales..... p 123

1°) Etirement du polymère..... p 123

2°) Dissolution des carbures aromatiques dans le polyéthylène..... p 124

3°) Mesure du dichroïsme linéaire..... p 124

III - Evaluation du paramètre définissant le degré d'orientation..... p 125

IV - Calcul de l'énergie d'interaction entre un soluté aromatique et les chaînes trans de polymère..... p 127

V - Résultats expérimentaux et interprétation..... p 131

VI - Conclusion..... p 134

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE..... p 135

CONCLUSION GENERALE..... p 137

BIBLIOGRAPHIE..... p 139

I N T R O D U C T I O N

Les interactions à longue distance entre molécules, bien que mettant en jeu des énergies faibles, jouent un rôle important dans tous les phénomènes intervenant à l'échelle moléculaire. Pendant longtemps leur étude a été orientée principalement vers l'interprétation générale des propriétés de la matière.

L'importance des interactions moléculaires dans le domaine des phénomènes biologiques n'est plus à démontrer aujourd'hui. Parmi les nombreux faits qui peuvent être cités pour illustrer notre propos, signalons par exemple la stabilité de la structure tertiaire des protéines ou les divers modèles de structure des membranes biologiques qui font intervenir des forces à courte et à longue distance dans les molécules.

Les interactions moléculaires, lorsqu'elles sont faibles, sont difficiles à mettre en évidence. De nombreuses techniques, parmi lesquelles figurent toutes les techniques spectroscopiques (infra-rouge, ultra-violette, résonances magnétique nucléaire et paramagnétique électronique, ... etc.) ont été appliquées. Parallèlement, les recherches ont suscité des développements théoriques intéressants dont les progrès ont suivi d'assez près ceux des moyens de calcul mis à la disposition des chercheurs.

Nous nous sommes intéressés aux problèmes d'interactions moléculaires à la suite de travaux récents montrant que certaines interactions à longue distance pouvaient donner lieu à une structuration locale dans les solutions. Ces travaux nous ont conduits à examiner la possibilité de mettre en évidence le rôle important joué par les interactions faibles d'une part dans l'interprétation de certaines propriétés spectroscopiques et d'autre part dans l'interprétation de structures préfigurant des arrangements moléculaires organisés, récemment remis à l'ordre du jour pour interpréter des phénomènes biologiques (1).

Nous avons abordé le problème des interactions à longue distance essentiellement par la technique de la spectroscopie ultraviolette. Notre travail est divisé en deux parties.

En premier lieu, notre travail a trait essentiellement aux effets de solvants sur les déplacements des bandes d'absorption électronique.

L'expérience montre que les maxima des bandes d'absorption électronique sont affectés, tant en position qu'en intensité, par la nature de l'environnement des molécules mises en solution (2). L'étude du déplacement des bandes constitue un moyen de déterminer, non seulement la nature des interactions auxquelles est soumis le soluté de la part du solvant, mais aussi certaines des propriétés de la molécule de soluté, telles que sa polarisabilité ou son moment dipolaire dans un état excité, que peu de techniques permettent d'atteindre.

Après avoir présenté les principes théoriques et pratiques relatifs à la méthode d'étude des déplacements des bandes d'absorption électronique, nous aborderons un aspect particulier, non prévu par les théories actuelles de l'effet de solvant qui est celui du cas des molécules possédant un moment dipolaire nul par compensation. En effet, beaucoup de travaux, tant expérimentaux que théoriques, ont porté sur l'étude des déplacements des bandes d'absorption de molécules possédant un moment dipolaire permanent à l'état fondamental. Or, dans le cas de molécules symétriques possédant des groupements très polaires, bien que le moment dipolaire permanent total de la molécule soit nul, il est possible de prévoir que des interactions locales fortes puissent exister au niveau de ces groupements et affectent la position des bandes d'absorption. C'est ce problème qui fait l'objet de notre étude.

La deuxième partie de notre travail est consacrée à un problème d'interaction à longue distance susceptible d'avoir des applications biologiques.

Récemment, un nouveau modèle de membrane biologique, basé sur les interactions lipides-protéines, a été proposé (3). Ce modèle est basé sur la possibilité d'association entre les chaînes lipidiques et les résidus aromatiques des protéines. Cette hypothèse suppose l'existence d'interactions orientées entre chaînes aliphatiques et noyaux

aromatiques. Ces interactions ont effectivement été mises en évidence par diffusion Rayleigh dépolarisée (4) dans le cas de molécules d'alcane et de benzène. La spectroscopie électronique constitue une méthode permettant une approche du problème différente de la précédente et susceptible d'apporter des informations complémentaires.

Nous nous sommes principalement attachés à rechercher les manifestations expérimentales de l'existence des interactions orientées tout en essayant de leur donner une justification théorique.

Notre étude a porté, en premier lieu, sur l'interprétation des déplacements des bandes d'absorption de carbures aromatiques en solution liquide dans les alcanes en utilisant la technique décrite dans la première partie.

Puis nous avons effectué une étude en lumière polarisée de l'absorption de carbures aromatiques inclus dans des monocristaux de n-alcane et dans des films de polyéthylène. Ces deux méthodes permettent une observation directe de l'orientation des molécules de chromophores et constituent ainsi un apport supplémentaire à l'étude des interactions orientées.

- PREMIERE PARTIE -

EFFET DE SOLVANT

SUR LES DEPLACEMENTS SPECTRAUX DES BANDES D'ABSORPTION ELECTRONIQUE

ETUDE DES INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES : SOLUTE - SOLVANT

- CHAPITRE I -

THEORIES GENERALES DE L'EFFET DE SOLVANT SUR LES DEPLACEMENTS DES BANDES D'ABSORPTION ELECTRONIQUE

--- oOo ---

I - GENERALITES

Il est bien connu que la position, l'intensité et la forme d'une bande d'absorption ou d'émission électronique d'un composé différent suivant que la mesure spectrale est effectuée en phase vapeur ou en solution. Bien que moins spectaculaires, des modifications de spectres se manifestent également lorsque les mesures sont faites dans des solvants de natures différentes.

En milieu dilué, on associe à l'interaction des molécules de soluté avec les molécules de solvant qui les entourent une certaine énergie appelée énergie de solvatation. Cette énergie est fonction de la nature du solvant et du niveau d'énergie électronique auquel se trouve la molécule de soluté.

Si $\bar{W}_u$ et $\bar{W}_{u'}$ sont les énergies d'interaction moyennes de la molécule de soluté avec le milieu, associées respectivement aux états électroniques d'énergie E_u et $E_{u'}$ (fig. 1), le déplacement en cm^{-1} de la bande d'absorption du soluté en solution, par rapport à la bande en phase vapeur sera :

$$(\bar{\nu}_{vap} - \bar{\nu}_{sol}) = \overline{\Delta\nu}_{uu'} = \frac{\bar{W}_u - \bar{W}_{u'}}{hc} = (E_{u'} - \bar{W}_{u'}) - (E_u - \bar{W}_u)$$

Selon l'importance relative des énergies d'interactions à l'état excité ($\bar{W}_{u'}$) et à l'état fondamental ($\bar{W}_u$), un déplacement bathochrome (vers les faibles énergies) ou hypsochrome (vers les grandes énergies) sera observé.

En réalité, il y a lieu de tenir compte, dans ce schéma, de ce que BAYLISS (2) appelle les contraintes de FRANCK-CONDON (Franck-Condon strains).

A l'état fondamental, l'arrangement des molécules de solvant, autour du soluté, est tel que le système se trouve dans un état d'énergie minimale. La durée de la transition $E_u^s \rightarrow E_{u'}^s$, est si courte, de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-16} s, que les molécules de solvant n'ont pas le temps de se réarranger pour atteindre la configuration la plus stable, compatible avec la nouvelle configuration électronique du soluté. Ce réarrangement se fait durant quelques rotations et vibrations, c'est-à-dire à peu près 10^{-10} - 10^{-12} s. Aussi le niveau atteint n'est pas un niveau dont l'énergie de solvatation est $\bar{W}_{u'}$, correspondant à l'énergie de solvatation à l'équilibre mais un niveau dit de Franck-Condon, dont l'énergie de solvatation $\bar{W}_{u'}^{FC}$ est un peu inférieure (fig. 1). Le déplacement réel observé est alors :

$$\overline{\Delta\nu}_{uu'} = \frac{\bar{W}_u - \bar{W}_{u'}^{FC}}{hc}$$

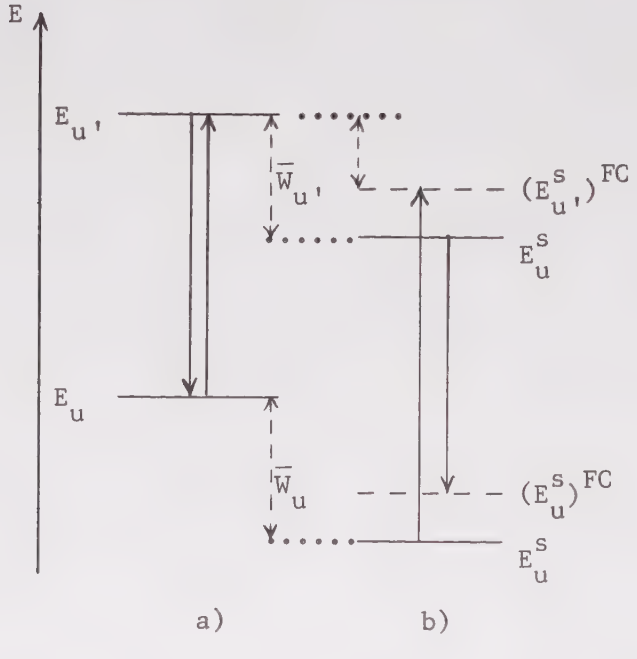


Fig. 1 : Absorption et émission d'un composé
a) en phase vapeur
b) en solution

En émission, la durée de vie de l'état fluorescent est de l'ordre de 10^{-8} s, ce qui est largement suffisant pour que la cage constituée par les molécules de solvant se réorganise et atteigne la configuration la plus stable. La transition de l'état E_u^s vers l'état fondamental conduit alors la molécule sur l'état de Franck-Condon $(E_u^s)^{FC}$ relatif à l'état fondamental.

C'est ce phénomène qui explique que les bandes $\nu(0,0)$ en absorption et en émission de fluorescence n'apparaissent pas à la même longueur d'onde. L'écart entre ces deux bandes est égal à la somme des énergies des contraintes de Franck-Condon ; respectivement à l'état fondamental et à l'état excité :

$$\bar{\nu}(0,0)_{ab.} - \bar{\nu}(0,0)_{fl.} = (E_{u'}^{FC} - E_{u'}) + (E_u^{FC} - E_u)$$

Cette différence est d'autant plus grande que le soluté subit des variations de géométrie et de répartition électronique plus grandes lors de la transition (14).

Ainsi, le calcul du déplacement des bandes d'absorption, observé lorsque l'on passe de la phase vapeur à la phase condensée, revêt un aspect très général qui est celui du calcul des énergies d'interaction moléculaires responsables des énergies de solvatation auxquelles il conviendra d'appliquer l'approximation de Franck-Condon.

Avant d'aborder l'aspect théorique du problème, nous rappellerons brièvement les différents types d'interactions moléculaires tels qu'ils sont habituellement décrits.

II - LES INTERACTIONS MOLECULAIRES

Il est possible de représenter, avec une très bonne approximation, l'énergie de cohésion d'un liquide comme la somme des contributions venant de divers types d'interactions existant entre les molécules. Parmi ces deivers types, on distingue les interactions à courte et à longue distance.

- Les premières prennent naissance dès que les nuages électroniques se recouvrent, c'est-à-dire à des distances de l'ordre de 4-5 Å. Certaines sont répulsives et s'expliquent essentiellement par le principe d'exclusion de PAULI (5), les autres sont attractives. Parmi ces

dernières, les plus importantes sont les forces de transfert de charge décrites par MULLIKEN (6) (7), responsables de la formation de complexes moléculaires et les forces responsables de la liaison hydrogène (8).

- Les interactions à longue distance sont presque entièrement d'origine électrique et résultent des énergies électrostatiques entre les particules constituant les molécules. Dans ce travail, il sera surtout question de ce dernier type d'interaction qui revêt un caractère très général.

L'énergie mise en jeu dans les interactions à longue distance étant beaucoup plus faible que les énergies de liaison, elles peuvent être traitées par la méthode des perturbations. Selon cette méthode, on montre que le développement limité au second ordre conduit à trois termes dont l'interprétation permet de distinguer trois types d'interactions (9).

a) Tout d'abord, les interactions électrostatiques intervenant entre les charges et les moments dipolaires et multipolaires des molécules du système. Elles mettent en jeu des énergies de l'ordre de quelques kilocalories dans les milieux très polaires, c'est-à-dire à forte constante diélectrique.

b) Les interactions de polarisation qui interviennent entre les moments électriques permanents d'une molécule et les moments induits sur l'autre molécule. Elles sont toujours attractives et plus faibles que les précédentes.

c) Les interactions dues aux forces de LONDON, appelées encore forces de dispersion. Elles sont spécialement importantes puisqu'elles existent d'une façon générale dans tous les cas, quelle que soit la polarité des molécules en présence. Elles participent, pour une grande part, à la cohésion des liquides. Les valeurs des énergies qu'elles font intervenir peuvent atteindre une dizaine de kilocalories. Elles ont pour origine l'interaction entre les moments électriques spontanés des nuages électroniques de chacune des molécules. Elles s'expriment en terme d'interaction entre moments induits (10) (11).

Nous ne nous étendrons pas davantage sur la description de ces interactions, de nombreux ouvrages en font état (12) (13) (14).

III - ASPECTS THEORIQUES DU PROBLEME

1°) Historique - Approche empirique

De nombreux auteurs ont, depuis longtemps, tenté de corréler les déplacements expérimentaux des bandes d'absorption avec certaines propriétés physiques du solvant et du soluté.

KASHA (15), Mc CONNELL (16) ont proposé, comme critère d'identification des bandes d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, le sens de leur déplacement dans des solvants de polarité différente.

BROOKER (17) et UNGNADE (18) ont suggéré que certains des effets de solvant étaient dus à la stabilisation de structures résonnantes particulières du soluté, en corrélation avec la constante diélectrique, ou les propriétés donneur ou accepteur d'électrons du solvant.

COGGESHALL et LANG (19) ont souligné l'importance des interactions dipôles-dipôles, de la liaison hydrogène et du changement du moment dipolaire du soluté, durant une transition électronique.

SHEPPARD (20) a proposé d'exprimer les déplacements $\Delta\nu$ en fonction de la constante diélectrique statique, ϵ, du milieu, à l'aide d'une relation du type :

$$\overline{\Delta\nu}_S = a\ (1 - \frac{1}{\epsilon})$$

où a est une constante. Mais LE ROSEN et REID (21), à la suite d'une étude systématique, ont montré qu'il n'existait aucune relation simple entre le déplacement et la constante diélectrique ϵ.

Cependant, dans des cas limites, de nombreux travaux expérimentaux font apparaître une variation linéaire du déplacement avec la fonction :

$$f(n^2) = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \qquad (n = \text{indice de réfraction du solvant})$$

dans le cas de solvants non polaires, et une variation avec la fonction :

$$f(\epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1}$$

dans les solvants très polaires. Ces observations sont analogues à celles faites sur le comportement des bandes de vibrations observé en spectroscopie infra-rouge et étudiées par les diagrammes K.B.M. (25).

D'autres tentatives ont été faites dans le but d'introduire une caractérisation plus microscopique du solvant. Nous citerons les travaux de E. GRUNWALD et WINSTEIN (26) et de KOSOWER (27). Ce dernier a proposé de caractériser la polarité de chaque solvant par un paramètre déterminé expérimentalement et qui est l'énergie de transition de la bande de transfert de charge de l'iodure d'éthyl-1, carbométhoxy-4 pyridinium.

DUBOIS et collaborateurs (28) ont montré que, dans le cas de transitions localisées (transitions $n \rightarrow \pi^*$ des cétones par exemple), il fallait tenir compte, outre de l'effet caractéristique du solvant, d'un facteur caractérisant l'influence structurale du squelette carboné sur la transition, ce qui revient à tenir compte de la "topologie de l'environnement" du groupement C=O. Ce traitement leur permet d'isoler un paramètre de solvatation Φ, caractérisant essentiellement le solvant, et dont la linéarité avec la constante Z de KOSOWER semble satisfaisante. L'ensemble de ces valeurs empiriques (Z, Φ) permettent assez bien de prévoir les déplacements des bandes d'absorption et même, dans certains cas, de rendre compte de l'effet de solvant sur les constantes de vitesse. KOSOWER (27) en particulier observe une bonne corrélation entre la constante de vitesse de la réaction de la pyridine sur l'iodure d'éthyl et la valeur Z. L'inconvénient majeur des constantes empiriques est que leurs formes explicites ne sont pas évidentes et que, par conséquent, elles ne permettent pas une interprétation précise de l'effet de solvant.

2°) Approches théoriques

Depuis quelques années, de nouvelles méthodes d'approche de résolution des problèmes complexes posés en mécanique quantique ont été proposées en liaison avec la construction d'ordinateurs de plus en plus puissants. Ces progrès ont suscité le développement de méthodes de calcul d'interactions moléculaires qui ont permis une meilleure compréhension des phénomènes liés à la solvatation des molécules.

a) Modèle de la super molécule

Une première méthode qui vient à l'esprit est celle du calcul direct de l'énergie du complexe formé par deux molécules en interaction, en considérant le système comme constitué d'une seule molécule (super molécule) (5) (29). Le calcul se fait alors selon les méthodes classiques de la mécanique quantique. Mais il ne peut être appliqué rigou-

reusement qu'à des petits systèmes, par exemple : deux atomes d'hélium ou deux molécules d'hydrogène (31). Cependant, dans certaines conditions et au prix d'approximations très drastiques, il est possible d'appliquer ce modèle à des systèmes plus importants, par exemple (30): effet des liaisons hydrogène sur les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

b) Méthode des perturbations

C'est la méthode des perturbations qui a été la plus appliquée au calcul des interactions moléculaires. Selon la méthode utilisée pour l'évaluation des intégrales qui interviennent, il est possible de distinguer deux types de formalisme :

- le formalisme de LONDON
- le formalisme selon le modèle de BELL-ONSAGER

α) Le formalisme de LONDON

La méthode aborde la calcul par l'évaluation des interactions bimoléculaires.

Depuis les premiers travaux de LONDON en 1937 (32) et MARGENAU (33) qui ont lancé les premiers le concept du calcul des forces intermoléculaires basées sur l'approximation dipolaire, cette méthode a fait de grands progrès (34). LONDON, en 1941 (35), a introduit deux idées importantes sur lesquelles reposent actuellement les fondements de la méthode :

- la sommation des contributions des interactions sur chaque liaison
- l'interprétation des intégrales envisagées dans le cadre de la méthode des perturbations en terme d'interactions électrostatiques entre distributions de charges. Ces distributions de charges sont calculées à partir des fonctions d'ondes L.C.A.O. Elles sont représentées soit comme un ensemble de charges ponctuelles (monopôles) soit comme un ensemble de dipôles localisés sur les liaisons (35). Nous reparlerons de cette méthode dans la deuxième partie de ce travail.

β) Formalisme selon le modèle de BELL-ONSAGER

Selon le modèle dit de ONSAGER (45), la molécule de soluté est assimilée à une sphère de rayon a, au centre de laquelle se trouve placé un dipôle ponctuel dont le moment électrique est le moment dipolaire permanent de la molécule. Cette sphère est plongée dans un milieu diélectrique continu de constante diélectrique statique ϵ et

d'indice de réfraction n. Les polarisabilités de la molécule de soluté et de solvant sont supposées isotropes. Les calculs supposent que les solutions sont toujours suffisamment diluées pour que chaque molécule de soluté ne soit en interaction qu'avec les molécules de solvant.

OOSHIKA a, le premier, par une méthode de perturbation, calculé l'énergie de solvatation liée à un état électronique (36) en utilisant le modèle d'ONSAGER. Cette même formulation a été reprise et développée par LONGUET-HIGGIN et POPLE d'une part (37) et Mc RAE (24) d'autre part. Par la suite, d'autres recherches théoriques ont été faites. MATAGA, KAIFU et KOIZUMI ont appliqué la théorie de OOSHIKA aux déplacements des bandes de fluorescence (38), tandis que LIPPERT (39) s'est surtout attaché à expliciter la différence entre les déplacements de la bande d'absorption et de la bande de fluorescence. BAKHSHIEV (40), LIPTAY (41), à partir de calculs purement électrostatiques, obtiennent des résultats analogues quant aux interactions dipolaires. BASU (42), BILOT et DAWSKI (43), MARCUS (44), ont repris les calculs de perturbation du deuxième ordre.

Dans le prochain chapitre, nous exposerons le principe du calcul tel qu'il a été fait par Mc RAE (24).

--- oOo ---

- CHAPITRE II -

CALCUL THEORIQUE DES DEPLACEMENTS DES BANDES D'ABSORPTION SELON LE MODELE DE BELL-ONSAGER

--- oOo ---

I - INTRODUCTION

Le problème consiste à déterminer les états d'énergies stationnaires d'un système formé par une molécule de soluté entourée par N molécules de solvants constituant une cage dont la configuration dans un premier stade est supposée fixe. L'énergie est ensuite moyennisée sur toutes les configurations possibles des molécules de solvant constituant l'environnement du soluté.

Dans un premier paragraphe, nous exposerons brièvement le principe du calcul tel que l'a conduit Mc RAE (24). Puis nous essaierons de faire ressortir les différentes approximations introduites dans son formalisme ainsi que les critiques qui peuvent lui être faites. Dans une dernière partie, nous exposerons les améliorations qui ont pu y être apportées et la formulation finale du déplacement telle que nous l'avons utilisée.

II - FORMALISME DE Mc RAE

Soient φ_u et $\mathcal{E}_u$, respectivement la fonction d'onde moléculaire totale du soluté, à l'état électronique u, et son énergie totale dans cet état, et Ψ_v et E_v ces mêmes grandeurs caractérisant le solvant. Dans ce qui suit, le symbole u est relatif au soluté et v relatif au solvant.

A l'ordre zéro de l'approximation, la fonction d'onde totale d'une paire, constituée par une molécule de solvant et une molécule de soluté en interaction, s'écrit :

$$\Phi_{uv} = \varphi_u \Psi_v$$

Tant qu'il est possible de considérer que les interactions se produisent à grande distance et que les nuages électroniques ne se recouvrent pas, la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde totale peut être ignorée (42) (46).

Si H' est l'hamiltonien d'interaction, en se limitant au second ordre l'énergie s'exprime de la manière suivante :

$$W_{uv} = \langle \varphi_u \Psi_v | H' | \varphi_u \Psi_v \rangle + \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \varphi_u \Psi_v | H' | \varphi_u \Psi_{v'} \rangle^2}{E_v - E_{v'}} + \sum_{u' \neq u} \frac{\langle \varphi_u \Psi_v | H' | \varphi_{u'} \Psi_v \rangle^2}{\mathcal{E}_u - \mathcal{E}_{u'}} + \sum_{v' \neq v} \sum_{u' \neq u} \frac{\langle \varphi_u \Psi_v | H' | \varphi_{u'} \Psi_{v'} \rangle^2}{E_v - E_{v'} + \mathcal{E}_u - \mathcal{E}_{u'}} \qquad (1)$$

Les sommations portent sur l'ensemble des états électroniques excités u' et v' du soluté et du solvant. L'hamiltonien H' est exprimé en terme d'interactions dipolaires dans l'approximation du dipôle ponctuel. Les termes multipolaires et magnétiques sont négligés. H', étendu à l'ensemble des interactions entre le soluté et chacune des N molécules de solvant qui l'entourent, s'écrit :

$$H' = - \sum_{p=1}^{N} m_{v(p)} \, m_u \, \theta_{u,v(p)}$$

m_u est l'opérateur de moment dipolaire de la molécule de soluté, $m_{v(p)}$ est celui de la $p^{\text{ième}}$ molécule de solvant. $\theta_{u,v(p)}$ est un facteur géométrique fonction de l'orientation mutuelle des dipoles $\vec{m}_{v(p)}$ et $\vec{m}_u$.

En remplaçant H' dans (1) par l'expression ci-dessus, on obtient la valeur de l'énergie d'interaction pour une configuration donnée de la cage de solvant, $[v]$, le soluté se trouvant à l'état électronique u.

$$\begin{aligned} W_{u,[v]} = & - \langle \varphi_u | m_u | \varphi_u \rangle \sum_{p=1}^{N} \langle \Psi_v | m_{v(p)} | \Psi_v \rangle \theta_{u,v(p)} \\ & - \langle \varphi_u | m_u | \varphi_u \rangle \sum_{p=1}^{N} \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Psi_v | m_{v(p)} | \Psi_{v'} \rangle^2}{E_v - E_{v'}} \theta_{u,v(p)} \\ & - \sum_{p=1}^{N} \langle \Psi_v | m_{v(p)} | \Psi_v \rangle \sum_{u' \neq u} \frac{\langle \varphi_u | m_u | \varphi_{u'} \rangle^2}{\mathcal{E}_u - \mathcal{E}_{u'}} \theta_{u',v(p)} \\ & - \sum_{p=1}^{N} \sum_{u' \neq u} \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Psi_v | m_{v(p)} | \Psi_{v'} \rangle^2 \langle \varphi_u | m_u | \varphi_{u'} \rangle^2}{E_v + \mathcal{E}_u - E_{v'} - \mathcal{E}_{u'}} \theta_{u',v(p)} \end{aligned} \qquad (2)$$

Le premier terme représente l'énergie d'interaction entre les dipôles permanents, le deuxième, l'interaction entre le moment dipolaire du soluté et le moment induit dans les molécules de solvant, le troisième représente celle entre les moments permanents du solvant et le moment induit dans la molécule de soluté, il est appelé l'effet Stark par Mc RAE (24). Enfin, le quatrième concerne les interactions dipoles-induits - dipoles-induits, c'est-à-dire les interactions dues aux forces de dispersion.

L'évaluation des intégrales contenues dans l'expression (2) est compliquée du fait de la complexité des fonctions d'onde et du modèle qui tient compte de toutes les molécules de solvant. Si, moyennant quelques approximations, il est possible de calculer ces intégrales dans le cas de deux partenaires (47), le calcul devient impossible lorsqu'on veut tenir compte ne serait-ce que d'un environnement comprenant quelques molécules de solvant (48).

La méthode préconisée par Mc RAE et les auteurs cités au chapitre I consiste en une réduction explicite de ces termes en identifiant chacune des intégrales, soit avec des propriétés moléculaires telles que les moments dipolaires et les polarisabilités moyennes, soit avec des propriétés macroscopiques du solvant sur la base du modèle de ONSAGER.

Par exemple dans le premier terme, la première intégrale est l'expression de moment dipolaire permanent du soluté $\vec{\mu}_u$ à l'état électronique u. La contribution globale des moments permanents du solvant est représentée par l'autre terme du produit. Le dernier terme est égal au champ $\vec{R}_u$ agissant sur le dipole du soluté. Il faut cependant remarquer que, du fait de la séparation des divers types d'interactions, ce champ n'est qu'une partie du champ réel agissant dans la cavité où se trouve le soluté. C'est la partie qui est due essentiellement aux moments dipolaires permanents des molécules de solvant mesurés en phase vapeur : c'est le champ d'orientation.

Le premier terme de (2) peut donc s'écrire :

$$E(\text{dip. dip.}) = - \vec{\mu}_u \vec{R}_{u,[v]}$$

Le symbole $[v]$ signifie que $\vec{R}_u$ est le champ produit par l'ensemble des molécules de solvant.

Les autres termes se déduisent d'une façon similaire. Nous ne nous étendrons pas davantage sur leurs développements. Ils sont exprimés

par Mc RAE (24) de la façon suivante :

$$E(\text{dip.}_u - \text{dip. ind.}_v) = -\tfrac{1}{2}\,\vec{\mu}_u\,\vec{r}_{u,[v]}$$

$$E(\text{dip. ind.}_u - \text{dip.}_v) = -\tfrac{1}{2}\,R^2_{u,[v]}\,\alpha_u$$

$$E_{disp.} = -\tfrac{1}{2}\sum_{u'}(1 - \nu_{uu'}\,L_{uu'})\,|M_{uu'}|\,r_{uu',[v]}$$

Dans ces expressions :

$\vec{R}_{u,[v]}$ est le champ réactionnel d'orientation défini précédemment

$\vec{r}_{u,[v]}$ est le champ agissant sur le soluté, ayant pour origine les dipôles induits dans les molécules de solvant, par le moment permanent du soluté. C'est le champ réactionnel d'induction.

La moyenne, dans le temps de ces deux termes, c'est-à-dire selon toutes les configurations possibles de la cage du solvant, est identifiée par Mc RAE avec le champ réactionnel de ONSAGER.

$\vec{\mu}_u$ et α_u sont respectivement le moment dipolaire permanent et la polarisabilité moyenne statique du soluté.

$\nu_{uu'}$ est la fréquence de la transition $u \rightarrow u'$

$|M_{uu'}|$ est le moment de transition qui leur est associé

$L_{uu'}$ est une fonction dépendant des énergies d'excitations du solvant et du soluté.

L'énergie d'interaction moyenne, liée au soluté dans son état électronique u, s'écrit alors :

$$\bar{W}_u = -\overline{\vec{\mu}_u\,\vec{R}_{u,[v]}} - \tfrac{1}{2}\,\overline{\mu_u\,r_{u,[v]}} - \tfrac{1}{2}\,\overline{R^2_{u,[v]}}\,\alpha_u + E_{disp.} \qquad (3)$$

avec, en accord avec le modèle d'ONSAGER, l'expression suivante pour les valeurs moyennes des champs réactionnels (49) :

$$\overline{\vec{R}_{u,[v]}} = R_u(or.) = \frac{2\mu_u}{a^3}\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2}\right) \qquad (4)$$

$$r_{u,[v]} = R_u(ind.) = \frac{2\mu_u}{a^3}\left(\frac{n_o^2 - 1}{2n_o^2 + 1}\right) \qquad (5)$$

Ces expressions impliquent l'approximation : $\frac{\alpha}{a^3} = \frac{1}{2}$, valable dans un certain nombre de cas (50).

Dans les expressions (4) et (5), a est le rayon de la cavité de ONSAGER, ε, la constante diélectrique statique du milieu et n_o est l'indice de réfraction extrapolée à une longueur d'onde infinie (fréquence nulle). Il conviendra d'exprimer la valeur de ces champs dans les états électroniques fondamental et excité du soluté, que nous repèrerons respectivement par les indices g et e.

A l'état électronique fondamental, le soluté et la cage du solvant sont tels que le système est dans un état d'équilibre. A l'état électronique excité, l'approximation de FRANCK CONDON, comme nous l'avons vu précédemment, implique que la cage du solvant n'a pas le temps d'atteindre la configuration la plus stable. Par suite, le champ réactionnel $R_e(or)$, qui ne dépend que de l'orientation des dipôles, est le même qu'à l'état fondamental. Seul le champ réactionnel d'induction, qui suit les déformations des nuages électroniques, varie.

Par suite, à l'état excité de FRANCK-CONDON, on peut écrire :

$$R_e^{FC}(or.) = R_g(or.)$$

$$R_e^{FC}(ind.) = \frac{2\mu_e}{a^3}\left(\frac{n_o^2 - 1}{2n_o^2 + 1}\right) \qquad (5bis)$$

Le déplacement $\Delta\bar{\nu} = \frac{\bar{W}_g - \bar{W}_e^{FC}}{hc}$ est alors exprimé par Mc RAE de la manière suivante :

$$\Delta\bar{\nu}\ (cm^{-1}) = \frac{2}{hca^3}\mu_g(\mu_e - \mu_g)\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2}\right) + \frac{\mu_e^2 - \mu_g^2}{hca^3}\left(\frac{n_o^2 - 1}{2n_o^2 + 1}\right)$$

$$+ \frac{6}{hca^6}\mu_g^2(\alpha_g - \alpha_e)\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2}\right)^2 + \frac{2}{hca^3}\frac{n_\nu^2 - 1}{2n_\nu^2 + 1} f(A, L_o) \qquad (6)$$

La contribution au déplacement des différents termes est exprimée dans le même ordre que dans les expressions (2) et (3). α_e et α_g sont les polarisabilités moyennes du soluté à l'état électronique excité et fondamental respectivement.

Dans le dernier terme qui représente la contribution des forces de dispersion, L_o est une fonction complexe des énergies d'excitations du solvant. A, qui ne dépend que du solvant, contient la force oscillatrice de la bande d'absorption étudiée. Nous reviendrons sur le développement de ce terme dans un prochain chapitre.

III - ETUDE CRITIQUE DU FORMALISME DE Mc RAE

Les expressions déterminées par d'autres auteurs diffèrent sensiblement de celles trouvées par Mc RAE, bien que le modèle de base soit le même. Une des raisons principales vient de ce que chacun d'eux propose des évaluations différentes du champ réactionnel.

Il faut noter en effet que l'utilisation, par Mc RAE, des champs réactionnels (4) et (5) revient à faire deux approximations importantes, notamment dans le cas de solvants très polaires. Nous allons le montrer maintenant en évaluant ces champs réactionnels à partir des définitions de base telles qu'elles sont généralement admises (49), dans le cadre du modèle d'ONSAGER.

1°) Calcul du champ réactionnel à l'état fondamental

Le champ total (41b), agissant au centre de la cavité, est défini par :

$$R_g = f(\varepsilon)\ \mu_g'$$

où $f(\varepsilon) = \frac{2}{a^3}\ \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ et μ_g' est le moment dipolaire total d'une molécule de soluté en solution. Si μ_g est son moment dipolaire mesuré dans le vide et α_g sa polarisabilité moyenne :

$$\mu_g' = \mu_g + \alpha_g R_g = \mu_g + \alpha_g\left[f(\varepsilon)\right]\ \mu_g' \qquad (6\text{bis})$$

On obtient :

$$\mu_g' = \frac{\mu_g}{1 - \alpha_g\ f(\varepsilon)} \quad \text{et} \quad R_g = \frac{f(\varepsilon)}{1 - \alpha_g\ f(\varepsilon)}\ \mu_g$$

Le champ réactionnel total est décomposé comme il est habituel de le faire en deux parties (41) (24) (42) :

$$R_g = R_g(\text{or.}) + R_g(\text{ind.})$$

sachant que $R_g(\text{ind.}) = f(n_o^2)\ \mu_g'$ avec $f(n_o^2) = \frac{2}{a^3}\ \frac{n_o^2 - 1}{2n_o^2 + 1}$

On trouve, d'une part :

$$R_g(\text{ind.}) = f(n_o^2)\ \frac{\mu_g}{1 - \alpha_g\ f(\varepsilon)}$$

et, d'autre part :

$$R_g(\text{or.}) = R_g - R_g(\text{ind.}) = \left[f(\varepsilon) - f(n_o^2)\right]\ \frac{\mu_g}{1 - \alpha_g\ f(\varepsilon)}$$

Soit, en explicitant ces termes et en supposant comme Mc RAE que $\frac{\alpha_g}{a^3} = \frac{1}{2}$:

$$R_g(\text{ind.}) = \frac{2}{a^3} \frac{n_o^2 - 1}{2n_o^2 + 1} \frac{2\varepsilon + 1}{\varepsilon + 2} \mu_g \qquad (7)$$

et :
$$R_g(\text{or.}) = \frac{2}{a^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n_o^2 - 1}{2n_o^2 + 1}\right) \frac{2\varepsilon + 1}{\varepsilon + 2} \mu_g \qquad (8)$$

2°) Calcul du champ réactionnel à l'état de FRANCK-CONDON (FC)

Comme précédemment :

$$\mu_e^{FC} = \mu_e + \alpha_e R_e^{FC} \qquad (8bis)$$

et :
$$R_e^{FC} = R_e^{FC}(\text{or.}) + R_e^{FC}(\text{ind.})$$

L'approximation de FRANCK-CONDON implique que $R_e^{FC}(\text{or.}) = R_g(\text{or.})$.

D'autre part, $R_e^{FC}(\text{ind.}) = f(n_o^2)\ \mu_e^{FC}$ (9)

ce qui permet de calculer le moment dipolaire μ_e^{FC} total du soluté à l'état de Franck Condon en utilisant les expressions (8) et (9) :

$$\mu_e^{FC} = \mu_e + \alpha_e \left[f(n_o^2)\ \mu_e^{FC}\right] + \alpha_e \mu_g \left[f(\varepsilon) - f(n_o^2)\right] \frac{2\varepsilon + 1}{\varepsilon + 2}$$

Soit : $\mu_e^{FC} = \dfrac{\mu_e}{1 - \alpha_e f(n_o^2)} + \alpha_e \left[f(\varepsilon) - f(n_o^2)\right] \dfrac{2\varepsilon + 1}{\varepsilon + 2} \dfrac{\mu_g}{1 - \alpha_e f(n_o^2)}$

En introduisant l'approximation $\alpha_e = \alpha_g = \frac{a^3}{2}$, en portant dans (9) et en explicitant les termes, on obtient :

$$R_e^{FC}(\text{ind.}) = \frac{2}{a^3} \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \mu_e + \frac{2}{a^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n_o^2 - 1}{2n_o^2 + 1}\right) \frac{2\varepsilon + 1}{\varepsilon + 2} \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \mu_g \qquad (10)$$

Les expressions (7), (8) et (10) sont assez différentes de celles de Mc RAE. Une analyse de ces différences est instructive.

3°) Remarques sur la formulation de Mc RAE

a) Champ réactionnel d'induction

Dans les expressions (5) et (5bis) devrait figurer, non pas $\vec{\mu_u}$, mais le moment total $\vec{\mu_u} + \alpha_u \vec{R_u}$, comme cela est posé dans les équations (6bis) et (8bis), ce qui explique une première différence avec

les résultats d'autres auteurs, tels que par exemple ceux de BASU (42). Dans les expressions (7) et (10), cette approximation tend à négliger la contribution dans le champ d'induction de la polarisabilité des molécules de soluté. Il est évident que cette approximation sera d'autant moins valable que le solvant sera plus polaire. Cependant, même dans ce cas, la contribution au champ total du champ d'induction restera faible par rapport à celle du champ réactionnel d'orientation (24), ce qui justifie en partie l'approximation de Mc RAE.

b) Champ réactionnel d'orientation

Mc RAE pose que ce champ est proportionnel à $(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n_o^2-1}{n_o^2+2})$. Cette expression est directement issue de la relation de DEBYE (59) liant la constante diélectrique au moment dipolaire. Elle constitue une des premières tentatives pour séparer, dans la constante diélectrique statique ε mesurée, la contribution de la polarisation de celles des moments dipolaires permanents. Or cette relation est connue pour ne pas être valable dans les solvants purs polaires (45) (54).

c) Effet Stark

Une autre difficulté, soulevée d'ailleurs par Mc RAE, est le calcul de $\overline{R^2_{u,[v]}}$ contenu dans l'expression (3). Ce terme est difficile à évaluer et Mc RAE suppose qu'il doit être du même ordre de grandeur que R_u^2, ce qui revient à prendre le carré de la valeur moyenne, au lieu de prendre la valeur moyenne du carré du champ. Selon que la molécule est isotrope ou très anisotrope, Mc RAE propose de prendre $\overline{R^2_{u,[v]}} = 3R^2$ ou R^2. Bien que cette approximation soit très répandue, elle a été critiquée par BAUR, NICOL et Coll. (52) (53).

IV - AMELIORATIONS APPORTEES A LA FORMULATION DE Mc RAE

1°) Interactions dipolaires

Les relations (7), (8) et (10), introduites pour calculer les déplacements des bandes d'absorption, conduisent à une meilleure approximation des champs réactionnels que celles proposées par Mc RAE. Elles ont été utilisées, sensiblement sous la forme que nous en avons donnée, par LIPTAY (41), KAWSKI (43), BASU (42), mais chaque auteur en a déduit des expressions de l'effet de solvant sur les bandes d'absorption

relativement différentes les unes des autres, le plus souvent complexes et d'un emploi difficile. Ce n'est que dans le cas où elles ont servi à exprimer la différence des déplacements relatifs aux bandes d'absorption et de fluorescence (55) qu'elles conduisent à des expressions plus simples.

Nous avons opté pour une solution différente.

a) Tout d'abord, dans la formulation des champs réactionnels d'induction, il nous a semblé raisonnable de faire intervenir un moment dipolaire du soluté tenant compte de la polarisation des molécules de solvant par le dipôle du soluté, c'est-à-dire d'écrire que le moment dipolaire effectif du soluté qui interréagit avec les molécules de solvant polarisables est de la forme :

$$\mu''_g = \mu_g + \alpha_g R_g(\text{ind.})$$

Cette approximation, par rapport à la dérivation des expressions (7) et (10), revient à négliger la polarité du solvant mais elle présente l'avantage de conduire à des expressions plus simples des champs réactionnels d'induction de la forme :

$$R_g(\text{ind.}) = \frac{2}{a^3} \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \mu_g$$

$$\text{et} \quad R_e^{FC} = \frac{2}{a^3} \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \mu_e$$

b) La difficulté, qui surgit dans la formulation du champ réactionnel d'orientation, provient du fait qu'il est difficile d'isoler sa contribution du champ réactionnel total. Il est nécessaire, à cette fin, de définir, pour le liquide pur, une constante diélectrique ε' due seulement aux moments dipolaires permanents tels qu'ils existent dans le gaz et ne tenant pas compte de la contribution de la polarisabilité. Mc RAE définit cette constante en utilisant la formule de DEBYE et pose que :

$$\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2}$$

Les travaux d'ONSAGER (45) puis de KIRKWOOD (56) et FRÖLICH (57), ont permis d'améliorer les formes d'expression de la formule de DEBYE.

HARRIS (58) a dérivé également une équation de la forme :

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi N_o}{9kT} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \mu_o^2 g \qquad (12)$$

où ε_∞ est la constante diélectrique mesurée à fréquence infinie

g est un facteur correctif tenant compte des fluctuations

N_o est le nombre de molécules par unité de volume

μ_o est le moment dipolaire permanent mesuré dans le gaz.

Cette équation diffère (59) de celle trouvée par les auteurs précédents, d'un facteur multiplicatif :

$$f = \frac{2\varepsilon + \varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + 2} \frac{3}{2\varepsilon + 1}$$

Pour un système de dipôles non polarisables ($\varepsilon_\infty = 1$), le facteur f est égal à l'unité et la relation (12) est identique à celle de FRÖLICH. Bien que cette relation ait donné lieu à quelques controverses (59) (60), c'est cette dernière que nous avons utilisée (61), car elle conduit à une évaluation commode de la constante diélectrique effective, à la fois pour des solvants non polaires et des solvants très polaires (62).

L'équation (12) est valable quelle que soit la polarité (60) et, en particulier, pour une polarisabilité nulle $\varepsilon_\infty = n_o^2 = 1$. Dans ce cas, la constante diélectrique mesurée est égale à la constante diélectrique effective ε', qui doit satisfaire à l'équation :

$$\varepsilon' - 1 = \frac{4\pi N_o}{9kT} \frac{3\varepsilon'}{2\varepsilon' + 1} \mu_o^2 g \qquad (13)$$

Pour un même liquide, les deux équations (12) et (13) sont équivalentes. L'élimination du facteur contenant le moment dipolaire entre elles et l'approximation consistant à prendre $\varepsilon_\infty = n_o^2$ conduit à la relation :

$$\frac{(2\varepsilon' + 1)(\varepsilon' - 1)}{\varepsilon'} = \frac{3(\varepsilon - n_o^2)(2\varepsilon + 1)}{(n_o^2 + 2)\varepsilon} \qquad (14)$$

qui permet d'évaluer ε'.

c) Une autre difficulté, contenue dans le formalisme de Mc RAE, est l'évaluation de la valeur moyenne du carré du champ de réaction. BAUR, NICOL et Coll. ont développé un calcul théorique de cette valeur, selon une approche semblable à celle décrite par FRÖLICH (53)

et qui les conduit à une expression de la contribution au déplacement des bandes d'absorption dû à l'effet Stark du solvant (troisième terme de (6)) en bon accord avec l'expérience (52) (53) (62).

En introduisant, dans les résultats obtenus par ces auteurs, la constante diélectrique effective définie plus haut le terme relatif à l'effet Stark du solvant s'écrit sous la forme :

$$\Delta\bar{\nu}(S) = C\ \frac{(\varepsilon' - 1)\ (2\varepsilon' + 1)}{\varepsilon'}$$

$$\text{avec } C = \frac{108\ kT\ (\alpha_e - \alpha_g)}{3R^3}\ \log\ (\frac{R}{d}) \qquad (15)$$

où R et d sont des paramètres caractérisant la cavité.
C'est cette expression que nous avons adoptée.

2°) Interactions de dispersion

La contribution des forces de dispersion aux déplacements des bandes donne lieu à un effet bathochrome lorsque l'on passe des spectres en phase vapeur aux spectres en solution. Elles sont les seules à intervenir en l'absence d'interactions spécifiques, dans le cas d'un solvant et d'un soluté non polaires.

Les premiers travaux concernant une évaluation théorique de ce terme ont été faits par BAYLISS, à partir d'un calcul semi-classique (88). Il montre que le déplacement est proportionnel au carré du moment de transition. Bien que ceci se vérifie dans un grand nombre de cas, ce résultat est mis en défaut pour les bandes de très faible intensité, pour lesquelles un déplacement important est cependant observé (89). Ceci est dû au fait que BAYLISS a négligé les interactions de LONDON qui, en principe, doivent se manifester par un terme indépendant du moment de la transition étudiée. Ce terme ne peut être explicité qu'en faisant appel à la mécanique quantique. Il contient des termes relativement complexes parmi lesquels figure l'ensemble des transitions électroniques du soluté et les niveaux d'excitation du solvant.

De nombreux auteurs, parmi lesquels nous citerons LONGUET-HIGGIN et POPLE (37), BASU (42), WEIGANG (90), LIPTAY (41b) et Mc RAE (24) ont établi des expressions permettant de rendre compte du déplacement induit par les interactions de dispersion. En fait, les expressions

obtenues sont toujours très complexes et le plus souvent inapplicables. L'expression obtenue par Mc RAE est représentée par le dernier terme de l'expression (6), dans lequel :

$$f(A,L_o)=\frac{1}{2}\left[\sum_{u'\neq u}\left(\frac{1}{\bar{\nu}_{uu'}}-L^{v}_{uu'}\right)|M_{uu'}|^2-\sum_{u''\neq u'}\left(\frac{1}{\bar{\nu}_{u''u'}}-L^{v}_{u''u'}\right)|M_{u''u'}|^2\right]$$

Les valeurs de $L^{v}_{uu'}$ et $L^{v}_{u''u'}$ qui caractérisent les excitations électroniques du solvant, sont très difficiles à atteindre et rendent cette formule pratiquement inapplicable. Celle-ci ne permet pas, en outre, d'expliquer pourquoi les interactions de dispersion conduisent toujours, en solution, à un déplacement bathochrome des bandes, par rapport à la phase vapeur.

Une explication de ce phénomène apparaît par contre dans le traitement théorique de LIPTAY (41) (41b), d'où il ressort que le déplacement général vers les grandes longueurs d'onde est du au fait que les énergies d'excitation moyennes sont souvent beaucoup plus grandes pour le solvant que pour le soluté.

Moyennant un certain nombre d'approximations, qui peuvent être faites lorsque les bandes d'absorption du soluté sont éloignées en fréquence de celles du solvant, LIPTAY montre que les déplacements induits par les interactions de dispersion peuvent se mettre sous la forme :

$$\overline{\Delta\nu}_{disp.}(cm^{-1})=\frac{2}{hca^3}\,\frac{n^2-1}{2n^2+1}\,\frac{E^{u}_{e}-E^{u}_{g}}{2(\overline{E^{u}_{n}}-E^{u}_{g})(\overline{E^{u}_{n}}-E^{u}_{e})}\left[\frac{3}{2}\,\frac{h^2e^2}{m}+(2\overline{E^{u}_{n}}-\overline{E}_{e}-\overline{E^{u}_{g}})\,|M_{eg}|^2\right]$$

(15bis)

Dans cette expression, $\overline{E^{u}_{n}}$ est l'énergie moyenne d'excitation du soluté. Elle a été appliquée par LIPTAY au calcul du déplacement des bandes d'absorption du naphtalène et du phénanthrène dans des solvants non polaires. Il montre (41b) que le terme $E^{u}_{n}-E^{u}_{g}$ peut être approché approximativement par le premier potentiel d'ionisation du soluté. Cette approximation conduit à des résultats différant des résultats expérimentaux de 20 % environ. La cause d'erreur la plus importante vient de l'incertitude attachée à la valeur du rayon a de ONSAGER.

Nous avons appliqué à nos résultats la relation (15bis) en utilisant les mêmes approximations que celles faites par LIPTAY.

V - EXPRESSION DU DEPLACEMENT DES BANDES D'ABSORPTION PAR EFFET DE SOLVANT

Compte tenu de l'ensemble des remarques faites précédemment et des approximations que nous avons indiquées, les champs réactionnels contenus dans l'équation (3) s'écrivent :

$$R_g(or.) = R_e^{FC}(or.) = \frac{2}{a^3}\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}\mu_g$$

$$R_g(ind.) = \frac{2}{a^3}\frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2}\mu_g \qquad (16)$$

$$R_e(ind.) = \frac{2}{a^3}\frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2}\mu_e$$

L'équation (6) de Mc RAE revêt alors la forme :

$$\overline{\Delta\nu}(cm^{-1}) = \frac{2}{hca^3}\mu_g(\mu_e - \mu_g)\left(\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}\right) + \frac{(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3}\left(\frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2}\right) \qquad (17)$$

$$+ \frac{108(\alpha_e - \alpha_g)kT}{3R^3}\log^2\left(\frac{R}{d}\right)\frac{(\varepsilon' - 1)(2\varepsilon' + 1)}{\varepsilon'} + \frac{2}{hca^6}f(A, L_o)\frac{n_o^2 - 1}{2n_o^2 + 1}$$

C'est cette relation que nous avons appliquée aux résultats de notre étude.

VI - CONCLUSION

Dans la formulation de Mc RAE on note, outre les approximations inhérentes au modèle très simple adopté : cavité sphérique, dipôle ponctuel, milieu homogène, l'introduction d'approximations relatives à l'estimation du champ électrique réel auquel est soumisechaque molécule de soluté.

Il nous a semblé intéressant d'une part de préciser certaines des approximations et d'autre part de tenter, à l'aide de théories plus récentes, d'apporter quelques améliorations simples à l'expression analytique du déplacement des bandes par effet de solvant.

Malgré ces tentatives, les expressions obtenues sont encore tributaires du modèle d'ONSAGER qui limite leurs conditions de validité. En particulier, dans le cas où l'existence d'interactions dipolaires à courtes distances (liaisons hydrogènes, formation de complexes par

transfert de charge) entraîne un recouvrement des nuages électroniques qui participe également à l'énergie de solvatation, l'adoption d'un dipôle ponctuel n'est plus fondée. De même, si le soluté ou le solvant, ayant un moment dipolaire nul, possède des groupements très polaires, il n'est pas réaliste de poser que le champ moyen est nul dans le temps. C'est ce que nous allons mettre en évidence dans le prochain chapitre.

L'amélioration du modèle a cependant été tentée par quelques auteurs. LIPTAY (41b), KUHN et SHWEIG (63) ont proposé de prendre une cavité ellipsoïdale. Mais celà revient en fait, au lieu d'avoir un seul paramètre a, d'en avoir trois, tout aussi difficiles à évaluer. T. ABE (64), considérant les interactions molécule par molécule, les somme sur l'ensemble des molécules de solvant entourant le soluté. Cette méthode suppose un environnement compact de symétrie sphérique, fonction des rayons de VAN der WAALS des molécules de solvants et de soluté, ce qui constitue une approximation de même ordre de grandeur que le modèle d'ONSAGER.

L'intérêt du modèle de la cavité sphérique n'est cependant pas négligeable car il rend assez bien compte, dans le cas général, du déplacement des maxima d'absorption des spectres électroniques, à l'aide d'expressions simples (66) (67) et permet d'estimer le moment dipolaire dans différents états excités des molécules. C'est actuellement une des rares méthodes expérimentales susceptibles de nous fournir ce renseignement (62) (68) (23) (70) (71).

--- oOo ---

- CHAPITRE III -

EFFETS DE SOLVANT SUR LES BANDES D'ABSORPTION $\pi \rightarrow \pi^*$ DE LA PARABENZOQUINONE ET DE QUELQUES DERIVES SUBSTITUES DU BENZENE

--- oOo ---

I - PHENOMENOLOGIE ET CARACTERE PREVISIONNEL DE LA THEORIE DES EFFETS DE SOLVANT

La formulation établie par Mc RAE est à l'origine de nombreux travaux expérimentaux parmi lesquels nous citerons les applications directes effectuées par Mc RAE lui-même sur le bleu de phénol (24) (72) et ceux de WEST et GEDDES (66) sur des colorants du type cyanine. Elle a été également utilisée pour l'étude des transitions $n \rightarrow \pi^*$ des cétones (65) (75) et des hétérocycles azotés (67). D'autres auteurs se sont surtout attachés à évaluer les moments dipolaires à l'état excité, comme par exemple ROBERTSON (71) pour l'azulène, BABA (70) pour le 9-10 diazaphénanthrène, ABE pour des dérivés substitués du benzène (68) et de l'acétone (76).

Contrairement aux méthodes faisant intervenir des paramètres empiriques, la formulation théorique de l'effet de solvant permet d'atteindre, d'une façon plus précise, le mécanisme de l'effet de solvant, en donnant une possibilité d'estimer la nature et la contribution des différents types d'interactions qui interviennent.

D'après la relation (17), quatre cas limites sont possibles selon que le solvant et le soluté sont polaires ou non. Les différents types d'interactions, intervenant dans le déplacement des bandes pour chacun des cas, sont indiqués dans le tableau III-1.

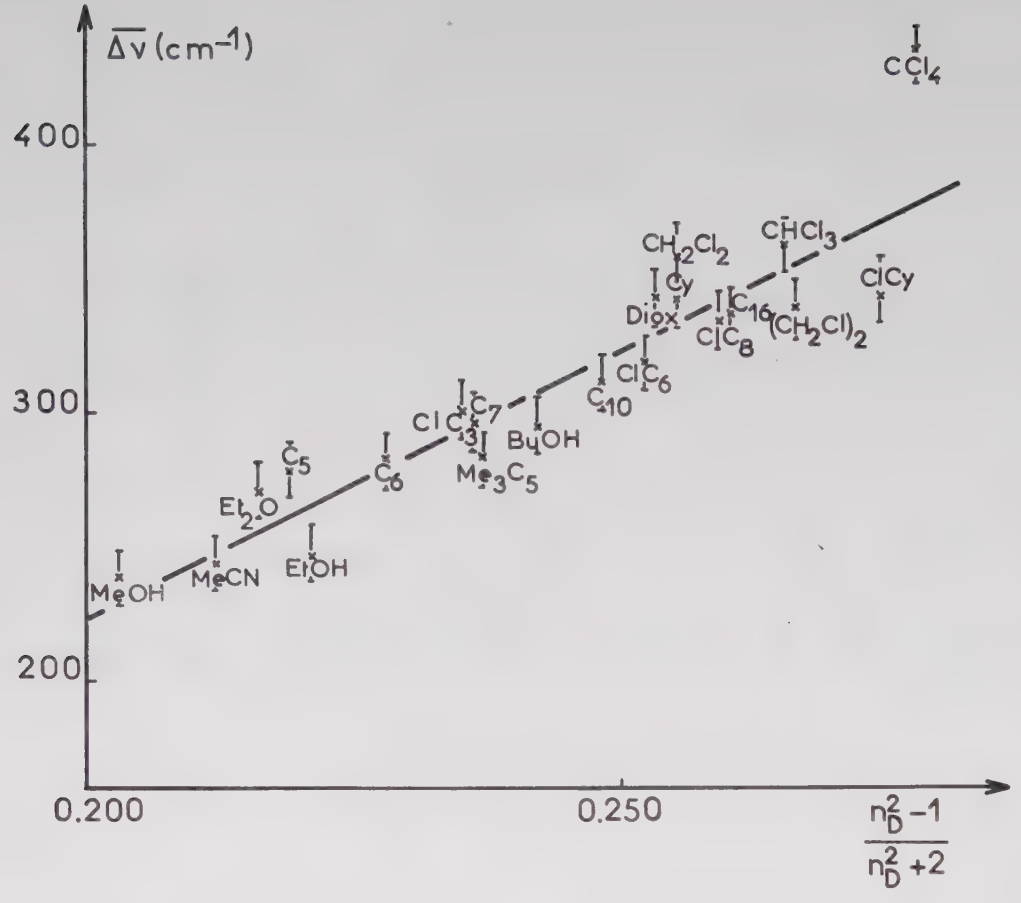


Fig. III-1 : Déplacements de la bande à 255 nm du benzène en solution. Mise en évidence de l'effet des interactions de dispersion.

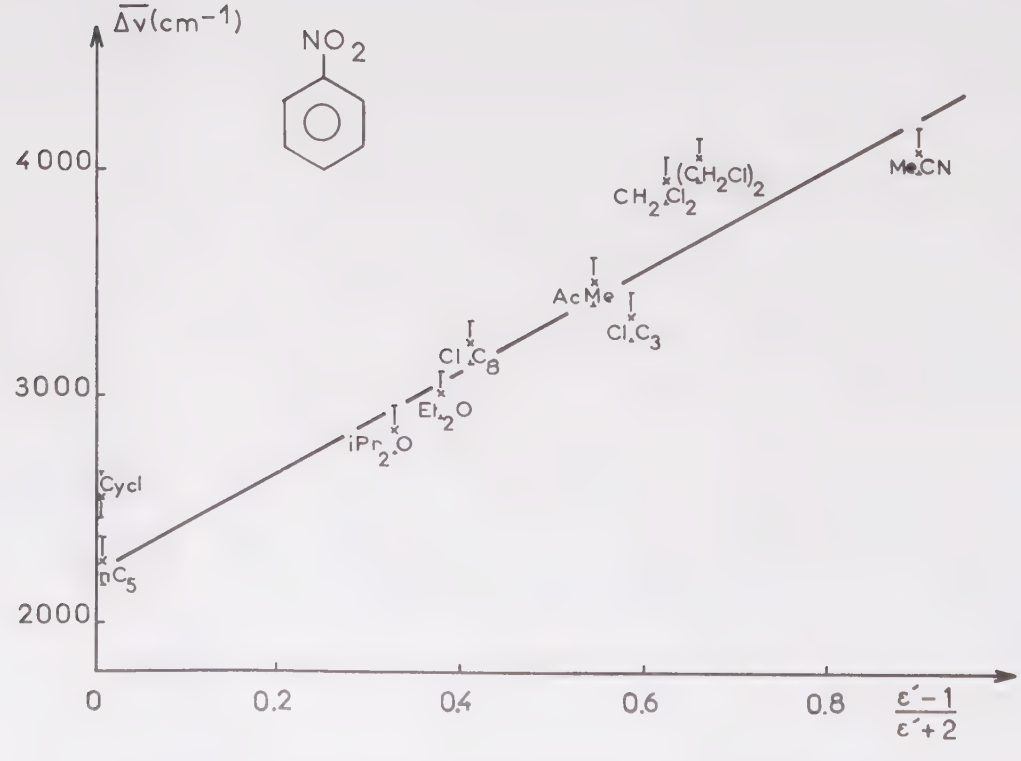


Fig. III-2 : Corrélation entre les déplacements de la bande d'absorption à 2600 Å du nitrobenzène et la fonction :

$$f(\varepsilon') = \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}$$

Soluté / Solvant	Non polaire	Polaire		
	$\mu_g = 0$	$\mu_e = \mu_g$	$\mu_e > \mu_g$	$\mu_e < \mu_g$
Non polaire	$\overline{\Delta\nu} = D$	$\overline{\Delta\nu} = D$	$\overline{\Delta\nu} = B+D$	$\overline{\Delta\nu} = -B+D$
Polaire	$\overline{\Delta\nu} = C+D$	$\overline{\Delta\nu} = C+D$	$\overline{\Delta\nu} = A+B+C+D$	$\overline{\Delta\nu} = -A-B+C+D$

Tableau III-1

Interactions contribuant au déplacement des bandes selon les polarités du solvant et du soluté.

Les lettres A, B, C, D désignent, dans l'ordre, les termes du second membre de la relation (17).

L'indice g se réfère à l'état fondamental et e à l'état excité.

Pratiquement ce sont les interactions dues aux forces de dispersion (terme D) et les interactions dipôles-dipôles (terme A) qui contribuent le plus aux déplacements. Ce sont en effet ces interactions qui sont responsables de la plus grande part de l'énergie de cohésion dans les liquides et les solides pour la majorité des composés.

En l'absence d'interactions spécifiques, dans le cas d'un solvant non polaire et d'un soluté dont le moment dipolaire permanent est nul à l'état fondamental ($\mu_g = 0$) ou inchangé par excitation électronique ($\mu_e = \mu_g$), le déplacement ne fait intervenir que les interactions dues aux forces de dispersion. Par suite, il sera corrélé avec l'indice de réfraction du solvant par les fonctions $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ (fonction de BAYLISS) ou $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ selon les auteurs (78) (fig. III-1). Les abréviations et les grandeurs physiques correspondant à chacun des solvants utilisés sont indiqués dans le tableau III-2. L'indice de réfraction considéré est celui mesuré avec la raie jaune du sodium (n_D).

Dans les solvants polaires, le terme C intervient également. Il tient compte de l'effet Stark du solvant et apporte une contribution proportionnelle à la constante diélectrique. En réalité, il est relativement faible et, même lorsqu'on le fait intervenir, une corrélation avec l'indice de réfraction du solvant est observée (77) (78).

Cependant, si la polarisabilité du soluté est très différente entre l'état excité et l'état fondamental, sa contribution peut ne pas être négligeable (52) (53) (62).

Si le soluté est polaire et s'il possède des moments dipolaires différents entre l'état électronique fondamental et l'état excité, alors, le terme A qui varie rapidement d'un solvant à un autre plus polaire, rend les déplacements spectraux proportionnels à la constante diélectrique donc à la fonction $f(\varepsilon') = \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}$. En fait, le terme de dispersion (terme D) contribue largement aux déplacements, mais d'un solvant à l'autre il varie plus lentement que le terme d'interaction dipolaire (terme A). En effet, alors que l'indice de réfraction varie dans un domaine assez restreint, par exemple de 1,326 pour le méthanol à 1,466 (à 25°C) pour le tétrachlorure de carbone, ce qui correspond à une variation relative de la fonction $f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ de 40 % environ, la constante diélectrique varie dans un domaine assez large, entrainant une variation relative de la fonction $f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ de 300 % environ lorsque l'on compare par exemple l'effet de solvant dans l'acétonitrile ($\varepsilon = 36$) et celui dans le cyclohexane ($\varepsilon = 2,0$).

C'est une des raisons pour lesquelles les déplacements spectraux des bandes d'absorption sont très sensibles à l'existence d'interactions dipolaires. Ceci est illustré dans la figure III-2 par les déplacements de la bande à 260 nm ($\varepsilon = 7800$) (73) du nitrobenzène.

Une corrélation assez bonne est observée, non pas avec l'indice de réfraction, mais avec la fonction $f(\varepsilon')$ de la constante diélectrique. Dans ce cas, le sens des déplacements renseigne sur le sens de la variation du moment dipolaire permanent du soluté lors de l'excitation.

Un déplacement bathochrome, allant de pair avec une augmentation de la polarité du solvant, indique un moment dipolaire plus grand à l'état excité qu'à l'état fondamental ($|\vec{\mu_e}| > |\vec{\mu_g}|$). C'est le cas du nitrobenzène pour lequel l'excitation entraîne une migration d'électrons vers le groupement NO_2 (74) (68).

Par contre, un déplacement hypsochrome indique une diminution du moment dipolaire à l'état excité. C'est ce qui se produit par exemple dans le cas des transitions $n \rightarrow \pi^*$ pour lesquelles la promotion d'un électron n, non liant dans le système électronique π, provoque une

une diminution de la polarité de l'atome porteur de cet électron et, par suite, une diminution du moment dipolaire total de la molécule (79) (80). Ce comportement avait conduit Mc CONNELL à en faire un critère de distinction entre les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ (81). En fait, il ne constitue qu'un cas particulier car on connaît des composés pour lesquels les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ se comportent de façon identique (18)(82).

Il ressort, d'un grand nombre d'études, que la relation (17) rend bien compte de l'aspect phénoménologique de l'effet de solvant. Son intérêt est qu'elle le fait à partir d'un petit nombre de propriétés physiques caractérisant le solvant et le soluté et en s'appuyant sur un modèle simple.

II - CAS DE LA PARABENZOQUINONE

1°) Conditions expérimentales

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre BECKMAN DK 2A. Afin d'éliminer le maximum d'erreurs systématiques, chaque enregistrement comporte simultanément le spectre obtenu dans le solvant étudié et le spectre obtenu dans une solution de n-pentane. Les spectres en phase vapeur ont été enregistrés en utilisant une cellule thermostatée.

Les solvants employés sont tous des solvants pour spectroscopie U.V. et ont été utilisés sans purifications préalables.

2°) Résultats expérimentaux

La parabenzoquinone est une molécule appartenant au groupe de symétrie D_{2h} à l'état fondamental. Du fait de sa symétrie, elle doit posséder un moment dipolaire permanent nul. Ceci est confirmé par les mesures diélectriques faites par DI CARLO et SMYTH qui le trouvent inférieur à 0,1 D (83).

Le spectre électronique de la parabenzoquinone est caractérisé par deux bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le proche ultraviolet (fig. III-3). La première ($\lambda_{max} \simeq 280$ nm, $\varepsilon_{max} \simeq 300$) est attribuée à une transition de symétrie $^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (84) (85), interdite pour raison de symétrie mais cependant observable grâce au couplage vibronique. Dans certains solvants, cette première bande se réduit à un épaulement

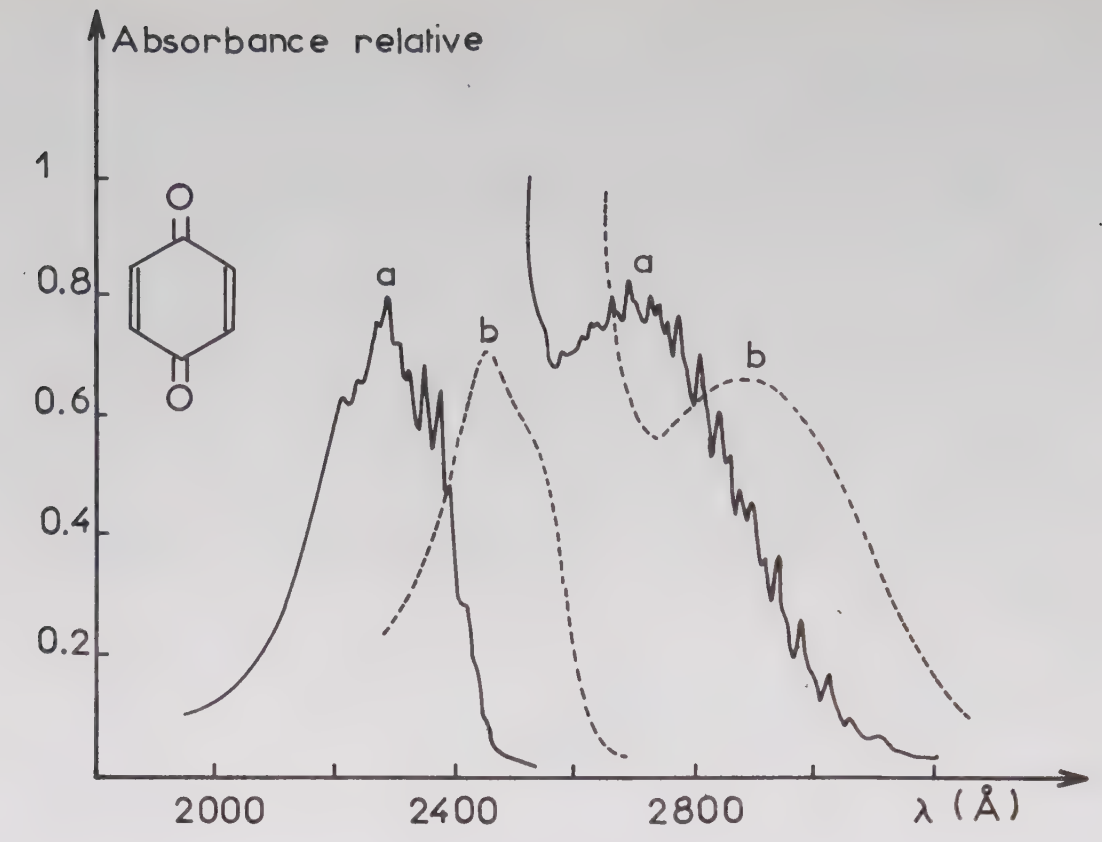


Fig. III-3 : Spectre d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ de la parabenzoquinone
a) en phase vapeur
b) dans le chloroforme.

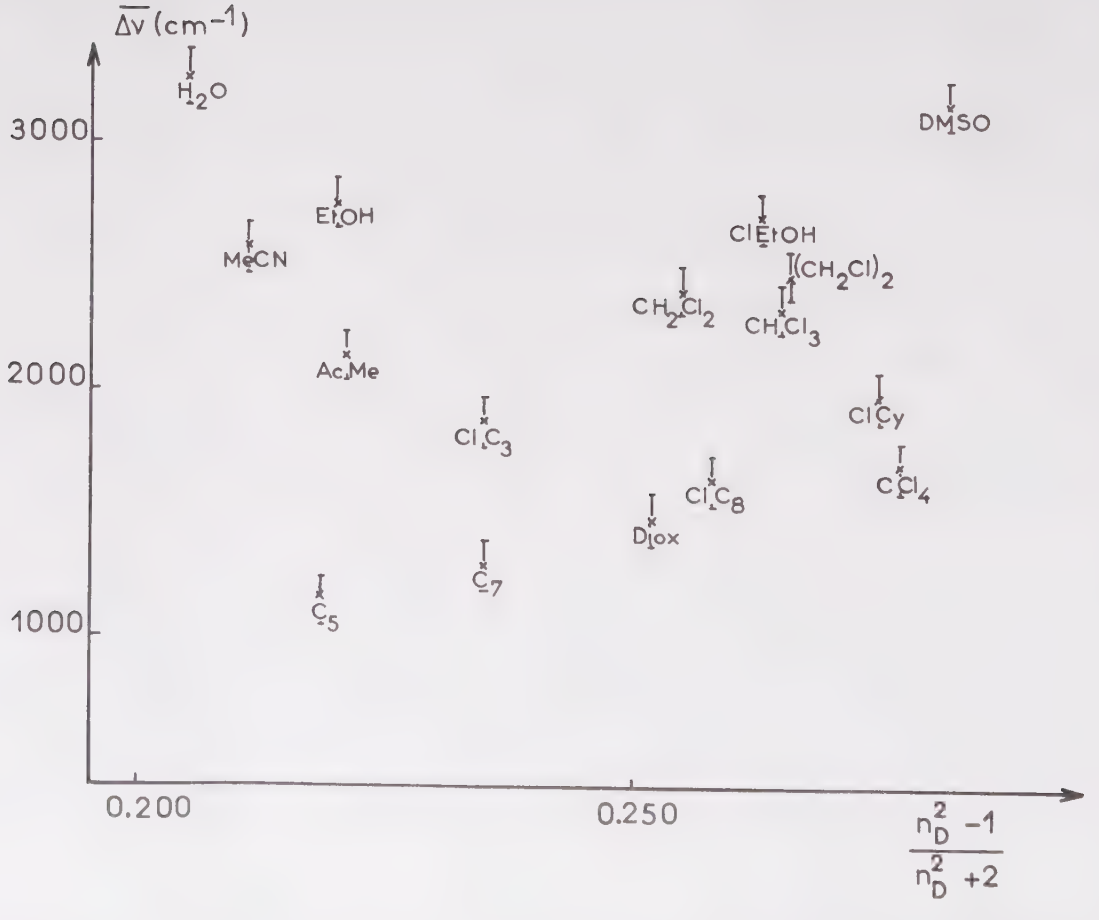


Fig. III-4 : Mise en évidence de l'indépendance des déplacements spectraux de la bande à 280 nm de la parabenzoquinone par rapport à l'indice de ré-

de la deuxième bande qui est beaucoup plus intense ($\lambda_{max} \simeq 240$ nm, $\varepsilon_{max} \simeq 20000$). Cette dernière est attribuée à une transition permise de symétrie $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (85) dont le moment de transition est dirigé selon l'axe joignant les atomes d'oxygène.

L'étude du déplacement par effet de solvant des deux transitions, par rapport à leurs positions en phase vapeur, conduit aux observations suivantes :

a) Comme le montre la figure III-5, il semble qu'une nette corrélation existe entre la fonction $f(\varepsilon')$ et les déplacements de la bande à 280 nm. Par contre, aucune relation simple ne semble exister entre les déplacements et la fonction $f(n_D)$ (fig. III-4). Or, d'après la relation (17) et en bon accord avec de nombreux faits expérimentaux, les déplacements des bandes d'absorption d'un soluté ne possédant pas de moment dipolaire permanent devraient être corrélés avec la fonction $f(n_D)$ ou avec la fonction de BAYLISS.

b) Le cas de la bande à 240 nm est moins net que le précédent (fig. III-6). Bien que, comme celà était prévisible, on n'observe pas de corrélation avec la constante diélectrique du solvant, il ne semble pas non plus que les déplacements suivent une loi proportionnelle à l'indice de réfraction. Cependant nous remarquons que, si on excepte les solvants susceptibles de donner des liaisons hydrogène fortes, les autres solvants se classent alors en deux catégories groupant :

- les alcanes normaux d'une part,
- la plupart des autres solvants d'autre part.

Pour le moment, nous ne donnerons pas d'interprétation du faible déplacement observé dans le cas des alcanes ramifiés. Nous en reparlerons dans la deuxième partie de ce travail.

3°) Interprétation

Le fait expérimental le plus marquant qui ressort de nos observations est la corrélation du déplacement de la bande à 280 nm avec la constante diélectrique du solvant. Selon le modèle adopté pour le calcul des interactions soluté-solvant, décrites par la formulation (17), ce résultat ne peut s'interpréter qu'en supposant :

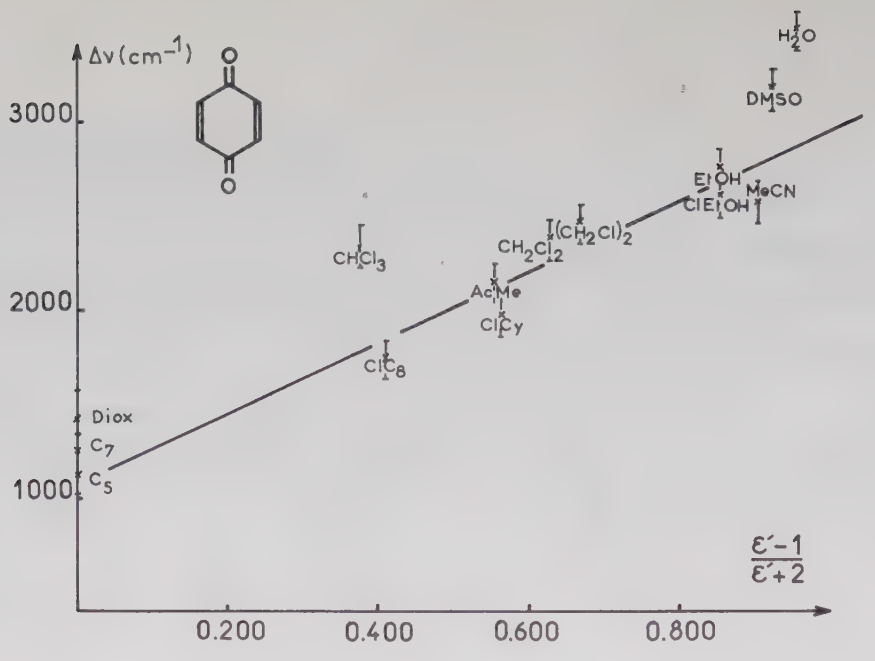


Fig. III-5 : Déplacements de la bande à 280 nm de la parabenzoquinone en fonction de $f(\varepsilon') = \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}$

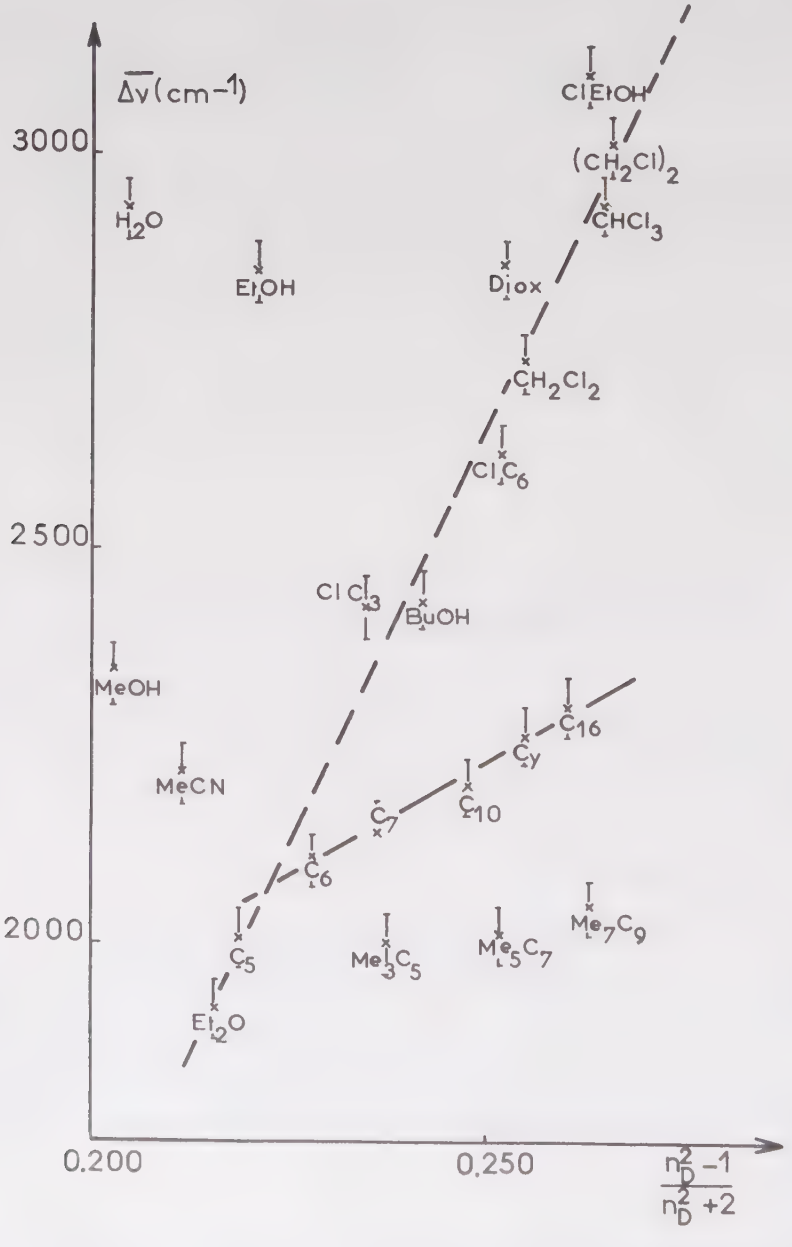


Fig. III-6 : Déplacements de la bande à 240 nm de la parabenzoquinone en fonction de $\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}$

- soit que le terme A tenant compte des interactions dipôles-dipôles n'est pas nul.

- soit que le terme C contribue d'une manière importante aux déplacements.

Nous éliminerons tout de suite la seconde hypothèse pour la raison suivante. Le terme C de l'équation (17) est fonction de la différence de polarisabilité moyenne entre l'état fondamental et l'état excité. Or, une contribution de ce terme impliquerait une variation de la polarisabilité beaucoup trop grande entre ces deux états électroniques pour qu'on puisse lui accorder une signification physique et le retenir. En effet, nous avons vu que, d'après la théorie de BAUR et NICOL (53), ce terme peut être explicité sous la forme :

$$\overline{\Delta\nu}_C(cm^{-1}) = \frac{12\ kT(\alpha_e - \alpha_g)}{3R^3}\ \log^2\left(\frac{R}{d}\right)\ \frac{(\varepsilon' - 1)(2\varepsilon' + 1)}{\varepsilon'}$$

Pour deux solvants d'indice de réfraction voisin mais de polarité très différente, les déplacements spectraux des bandes par rapport à la fréquence mesurée en phase vapeur devraient être dus uniquement à ce terme. Prenons par exemple les cas des solutions de parabenzoquinone dans du chlorure de méthylène et dans du cyclohexane :

Expérimentalement, on trouve $\overline{\Delta\nu}_{CH_2Cl_2} - \overline{\Delta\nu}_{Cy} = 1318\ cm^{-1}$. En outre $\varepsilon'_{CH_2Cl_2} = 10{,}9$ (tableau III-2) et en prenant R = 10 Å, d = 3 Å et T = 300°K, on trouve, en introduisant ces valeurs dans l'expression précédente, une variation $\Delta\alpha$ de 180 $Å^3$. Elle est beaucoup trop grande pour ce type de molécule, pour laquelle on doit s'attendre à une variation de quelques dizaines d'$Å^3$ seulement (87) (68).

Nous rejetterons donc la deuxième interprétation et nous retiendrons la première. Elle semble la plus plausible, en effet :

- les déplacements observés pour la première bande de la parabenzoquinone, dans les solvants polaires, sont de l'ordre de grandeur de ce qui est observé dans le cas général (fig. III-2 et III-5).

- nous trouvons une bonne corrélation avec la fonction f(ε') (fig. III-5).

- un effet de température, dans le chlorure de méthylène, montre que les déplacements varient parallèlement avec la variation

Solvants	Symboles	n_D^{20} i	ϵ_{20} g	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}$	ϵ'	$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2}$	$\frac{(2\epsilon' + 1)(\epsilon' - 1)}{\epsilon'}$
n Pentane	nC_5	1,3579	1,844	0,218	1,0	0,0	0,0
n Hexane	nC_6	1,3748	1,890	0,228	1,0	0,0	0,0
n Heptane	nC_7	1,3876	1,905[a]	0,235	1,0	0,0	0,0
n Nonane	nC_9	1,4054	1,972	0,245	1,0	0,0	0,0
n Décane	nC_{10}	1,4119	1,991	0,248	1,0	0,0	0,0
n Dodécane	nC_{12}	1,4216	2,014	0,253	1,0	0,0	0,0
n Hexadécane	nC_{16}	1,4340	-	0,260	1,0	0,0	0,0
2,2,4 Triméthylpentane	Me_3C_5	1,3912[f]	1,940	0,238	1,0	0,0	0,0
2,2,4,6,6 Pentaméthylheptane	Me_5C_7	1,4186[f]	-	0,252	1,0	0,0	0,0
2,2,4,4,6,8,8 Heptaméthylnonane	Me_7C_9	1,4399[f]	-	0,263	1,0	0,0	0,0
2,2,5 Triméthylhexane	Me_3C_6	1,3990	-	0,242	1,0	0,0	0,0
Cyclohexane	Cy	1,4266	2,023	0,256	1,0	0,0	0,0
Chlorocyclohexane	ClCy	1,4626	7,60	0,275	4,80	0,558	8,40
1 Chloropropane	ClC_3	1,3886	7,70	0,235	5,27	0,587	9,37
1 Chloropentane	ClC_5	1,4128	6,60	0,249	4,22	0,517	7,36
1 Chloroheptane	ClC_7	1,426	5,48	0,256	3,38	0,442	5,47
1 Chlorooctane	ClC_8	1,4306	5,05	0,258	3,11	0,412	4,90
Acétonitrile	MeCN	1,3441	36,1 [h]	0,211	28,36	0,901	55,70
Acétate de méthyle	AcMe	1,3617	6,68 [h]	0,221	4,63	0,547	8,05
Méthanol	MeOH	1,3288	32,63 [h]	0,202	25,5	0,890	49,9
Ethanol	EtOH	1,3661	24,30 [h]	0,220	18,37	0,852	35,7
Butanol	BuOH	1,3992	17,10 [h]	0,242	12,40	0,791	23,6
2 Chloroéthanol	ClEtOH	1,4419	25,8 [h]	0,263	18,32	0,852	35,6
Ether éthylique	Et_2O	1,3526	4,335	0,216	2,85	0,381	4,35
Ether butylique	Bu_2O[c]	1,393	3,06 [h]	0,238	1,76	0,202	1,95
Ether isopropylique	iPr_2O[c]	1,368	3,88 [h]	0,224	2,47	0,329	3,53
Eau	H_2O [d]	1,333	80,37	0,205	61,9	0,953	122,8
Dioxane	Diox	1,4224	2,209[h]	0,252	1,12	0,04	0,36
Diméthylsulfoxyde	DMSO	1,4783[e]	48,9 [e]	0,282	33,8	0,916	66,48
1-2 Dichloro éthane	$(CH_2Cl)_2$	1,4488	10,4 [d]	0,266	6,92	0,663	12,70
Chlorure de méthylène	CH_2Cl_2	1,4238[b]	9,08	0,255	6,03	0,626	10,9
Chloroforme	$CH\ Cl_3$	1,4433[h]	4,806	0,265	2,81	0,376	4,25
Tétrachlorure de carbone	$C\ Cl_4$	1,4664	2,238	0,277	1,05	0,016	0,14

Tableau III-2

Abréviations et valeurs des grandeurs physiques relatives aux solvants utilisés. a : t = 29°C ;
b : E. LIPPERT (86) ; c : G.A. GERHOLD, non publiée ; d : W. WEST, A.L. GEDDES (22) ; e : G. LAUNAY (67)
f : mesuré sur un réfractomètre BELLINGHAM à 20°C ; g : E.R. SMITH, A. MARYOTT (66) ; h : t = 25°C ;
i : Handbook of chemistry and Physics, 45th edition.

thermique de la fonction f(ε) (fig. III-7) et dans le sens contraire à celui de la variation thermique du terme C.

- l'étude des déplacements en fonction de la constante diélectrique d'un mélange en proportion variable de tétrachlorure de carbone et d'acétonitrile montre une corrélation avec la fonction $f(\varepsilon_m)$, ε_m étant la constante diélectrique du mélange (fig. III-7bis).

Ces arguments sont donc en faveur d'une participation importante des interactions dipôle-dipôle aux déplacements de cette bande d'absorption, ceci bien que la parabenzoquinone ne soit pas polaire. La question est maintenant de savoir quelle en est l'origine.

D'après l'expression (17), un tel comportement suppose que le terme A n'est pas nul. Deux hypothèses peuvent alors être avancées.

a) Le moment dipolaire, à l'état fondamental, ne serait pas nul en contradiction avec les résultats de DI CARLO et SMYTH (83). Prenons la limite supérieure de μ_g donnée par ces auteurs : 0,1 D. Une estimation rapide, faite en prenant la pente moyenne de la droite de la figure III-5 égale à $\frac{2\mu_g(\mu_e - \mu_g)}{hca^3}$ et $hca^3 = 50.10^{-40}$ erg cm, conduit à un moment dipolaire à l'état excité considéré de 41 D. C'est une valeur beaucoup trop grande pour qu'on puisse lui prêter une signification physique et ceci nous amène à envisager la deuxième hypothèse.

b) Les déplacements observés de la bande à 280 nm résultent, pour une grande part, d'interactions dipolaires intervenant au niveau de chaque groupement polaire C=O pris séparément. Dans cette hypothèse, les moments dipolaires qui interviendraient au niveau du soluté seraient ceux de ces groupements et non le moment dipolaire global de la molécule qui, par compensation, est pratiquement nul.

Il suffit alors de supposer qu'une variation de ces moments dipolaires locaux accompagne la transition électronique entre l'état fondamental et l'état excité pour interpréter les déplacements de la bande à 280 nm.

Selon cette même hypothèse, une corrélation des déplacements de la deuxième bande (240 nm) avec l'indice de réfraction, résulterait d'une variation négligeable de ces moments dipolaires dans le

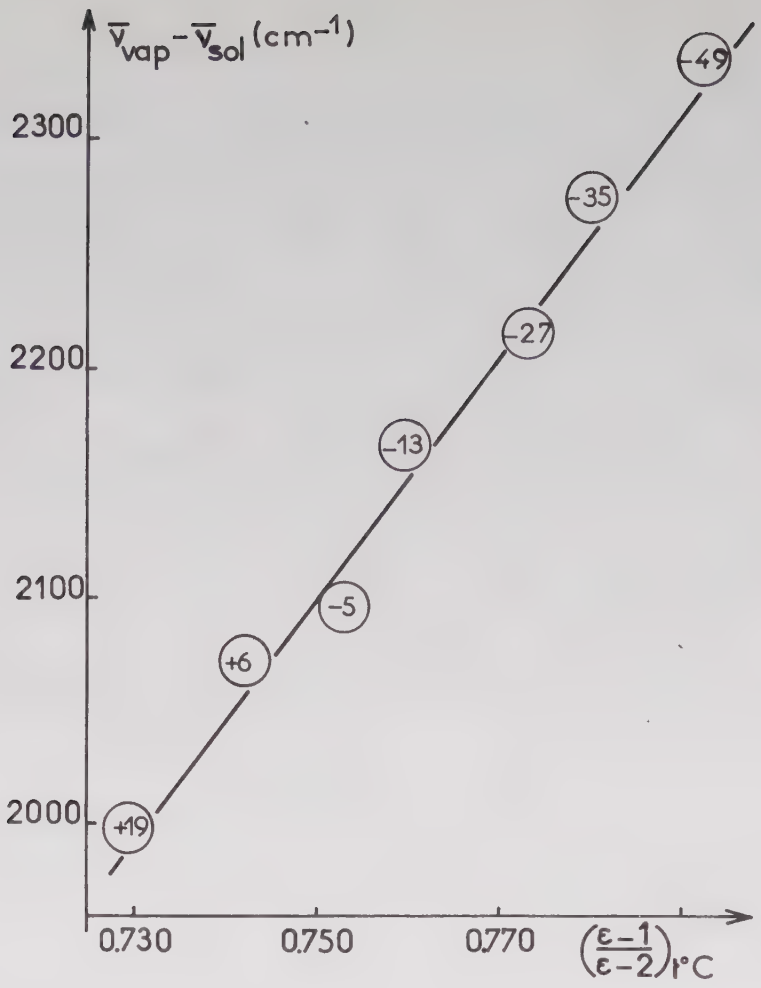


Fig. III-7 : Effet de température sur la bande à 280 nm de la parabenzoquinone en fonction de la variation thermique de la constante diélectrique. Solvant : $CH_2\ Cl_2$. Dans les cercles sont indiquées les températures en °C ± 2°C.

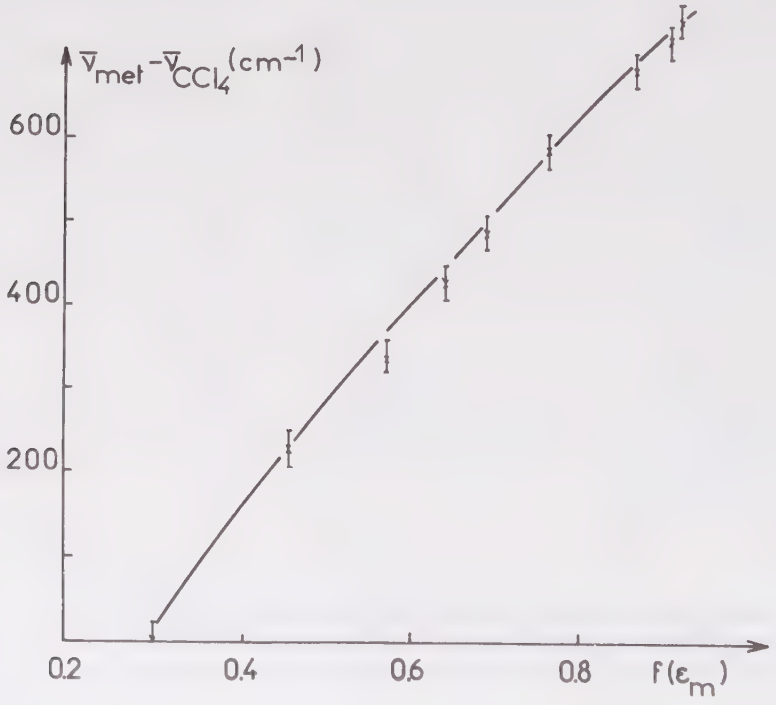


Fig. III-7 bis : Déplacements de la bande à 280 nm de la parabenzoquinone dans les mélanges, acétonitriles-tétrachlorure de carbone, en proportions variables.
Les constantes diélectriques sont celles données par DECROOCQ (110)

deuxième état excité par rapport à leurs valeurs à l'état fondamental.

L'effet de solvant observé sur la première bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ de la parabenzoquinone résulterait ainsi des interactions dipolaires intervenant entre les groupements C=O très polaires et les molécules de solvant. Bien que les moments dipolaires de ces groupements s'annulent mutuellement pour raison de symétrie, il est possible d'envisager que la valeur moyenne du champ électrique qu'ils créent dans la cage du solvant puisse être différente de zéro, notamment pour les molécules de solvant se trouvant dans leur entourage immédiat.

On peut alors se demander s'il n'est pas possible de vérifier cette hypothèse en essayant de déduire, d'après l'effet de solvant, les valeurs des moments dipolaires responsables de ces interactions locales et de les comparer avec les moments dipolaires théoriques du groupement C=O.

Une des principales questions qui se pose alors est celle concernant la validité du modèle d'ONSAGER ou, en d'autres termes, c'est de savoir si le développement que nous avons présenté dans les chapitres précédents peut s'appliquer au cas de la parabenzoquinone.

Considérons deux dipôles symétriques dans la cavité où se trouve la molécule de soluté.

L'application du modèle théorique, formulé par l'expression (17) implique deux nouvelles hypothèses.

a) L'interaction des deux dipôles avec le milieu peut être traitée indépendamment l'une de l'autre.

b) à chacun de ces dipôles peut être appliqué l'approximation du dipôle ponctuel.

De ces deux hypothèses, la première est évidemment la plus critiquables car elle revient à couper la cavité d'ONSAGER en deux parties identiques indépendantes l'une de l'autre.

Du fait de son aspect rudimentaire, le modèle proposé ne peut être utilisé que pour rechercher une solution approchée du problème. Il nous a cependant semblé intéressant, dans la mesure où il est possible d'en tirer un début d'interprétation de ce que nous appellerons l'effet sur les déplacements des bandes d'absorption électronique des interactions électrostatiques localisées.

4°) Application des formulations théoriques aux déplacements de la bande à 280 nm de la parabenzoquinone

a) Méthode d'analyse des résultats expérimentaux

L'équation (17) peut se mettre sous la forme générale suivante :

$$\overline{\Delta\nu} = A\,\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} + B\,\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} + C\,\frac{(\varepsilon' - 1)(2\varepsilon' + 1)}{\varepsilon'} + D\,\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} \qquad (18)$$

où A, B, C, D sont des paramètres dépendant, dans le cadre des approximations que nous avons faites, essentiellement du soluté.

Connaissant les déplacements $\overline{\Delta\nu}$ dans un grand nombre de solvants, il devrait être possible de paramétrer l'expression (18) et ainsi d'évaluer les coefficients A, B, C, D. Ce n'est pas tout à fait le cas puisque, selon cette expression, les deux termes B et D, liés à l'indice de réfraction n_D par des fonctions très semblables, ne sont pas séparables. Il nous a semblé plus logique de les regrouper en un même paramètre N. Par suite, l'expression finale, à laquelle nous avons appliqué une méthode de paramétrage par les moindres-carrés, est :

$$\overline{\Delta\nu} = A\,\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} + C\,\frac{(2\varepsilon' + 1)(\varepsilon' - 1)}{\varepsilon'} + N\,\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \qquad (19)$$

L'analyse que nous avons effectuée consiste en la détermination des paramètres A, C, N. Ces valeurs sont celles qui donnent une valeur minimale à la somme des carrés des écarts entre les points expérimentaux et la surface représentée par l'équation (19).

Les méthodes traditionnelles des moindres-carrés considèrent que seule la variable dépendante (dans le cas de l'équation (19), $\overline{\Delta\nu}$ expérimental) est entachée d'erreurs, les autres variables (variables indépendantes) étant supposées connues exactement (91). Dans notre cas, il faudrait donc supposer que la constante diélectrique et l'indice de réfraction sont connus avec précision. Or ceci n'est évidemment pas le cas et une juste estimation des paramètres doit tenir compte de cette incertitude. La négliger revient pratiquement à calculer les écarts, parallèlement à l'axe représentatif de la variable dépendante.

Une méthode générale, tenant compte de toutes les incertitudes, est de calculer les écarts selon un certain angle par rapport à la surface, angle proportionnel au poids donné à la mesure de chaque variable dépendante et indépendante. Une solution approximative de ce problème a été faite par DEMING (92). Pour le cas particulier d'une droite, le problème a été résolu rigoureusement par YORK (93) et généralisé par GERHOLD au cas d'équations linéaires à plusieurs variables dont l'équation (19) est un exemple (94).

Nous avons appliqué cette méthode à l'aide d'un programme mis au point par GERHOLD et disponible au groupe Q.C.P.E. (95). Les calculs ont été réalisés sur un calculateur IBM 7044.

Les écarts-types ou erreurs standard que nous avons adoptés sont :

- pour les déplacements : $\sigma_\nu = 30$ cm^{-1}, correspondant approximativement à une précision des pointés de l'ordre de $\pm$ 3 Å.

- pour l'indice de réfraction : $\sigma_n = 0{,}005$, correspondant par exemple à une variation de 3°C de la température au cours de la mesure.

- pour la constante diélectrique, une erreur standard moyenne, correspondant à une erreur relative de 4 %.

b) Résultats

Ces calculs ont été appliqués aux déplacements de la bande à 280 nm de la parabenzoquinone dans 14 solvants différents, en écartant ceux susceptibles de donner des liaisons hydrogène.

Le résultat suivant a été obtenu :

$$\overline{\Delta\nu}(\text{cm}^{-1}) = \underset{\pm\ 311}{1106}\ \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} + \underset{\pm\ 7}{12}\ \frac{(\varepsilon' - 1)(2\varepsilon' + 1)}{\varepsilon'} + \underset{\pm\ 3480}{11022}\ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \underset{\pm\ 870}{1410}$$

Les déplacements calculés à l'aide de cette expression ont été portés, en fonction des déplacements expérimentaux, dans la figure III-8.

Le fait le plus important est la confirmation de l'hypothèse que nous avons faite au sujet de la contribution du terme d'interaction dipôle-dipôle. Le terme A est loin d'être négligeable puisque, par exemple dans l'acétonitrile, il participe pour 1000 cm^{-1} environ au

Solvants	$\lambda_{Max.}$ (Å)	$\bar{\nu}_{Max.}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) Expérimental	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) calculé	Ecarts (cm^{-1})
CCl_4	2818	35486	1689	1661	+ 27
Diox	2825*	35398	1477	1415	+ 362
$(CH_2Cl)_2$	2880	34722	2453	2408	+ 44
CH_2Cl_2	2875	34783	2392	2224	+ 167
AcMe	2855	35027	2148	1727	+ 420
MeCN	2890	34602	2573	2585	- 13
ClC_8	2820	35461	1714	1948	- 234
ClC_3	2832	35310	1865	1942	- 77
C_{16}	2790	35842	1333	1454	- 120
C_{10}	2786	35894	1282	1322	- 40
C_7	2784	35919	1256	1179	+ 76
C_5	2773	36062	1113	1210	+ 120

* épaulement résolu graphiquement

Tableau III-3

Déplacements expérimentaux et calculés de la bande à 280 nm de la para-benzoquinone.

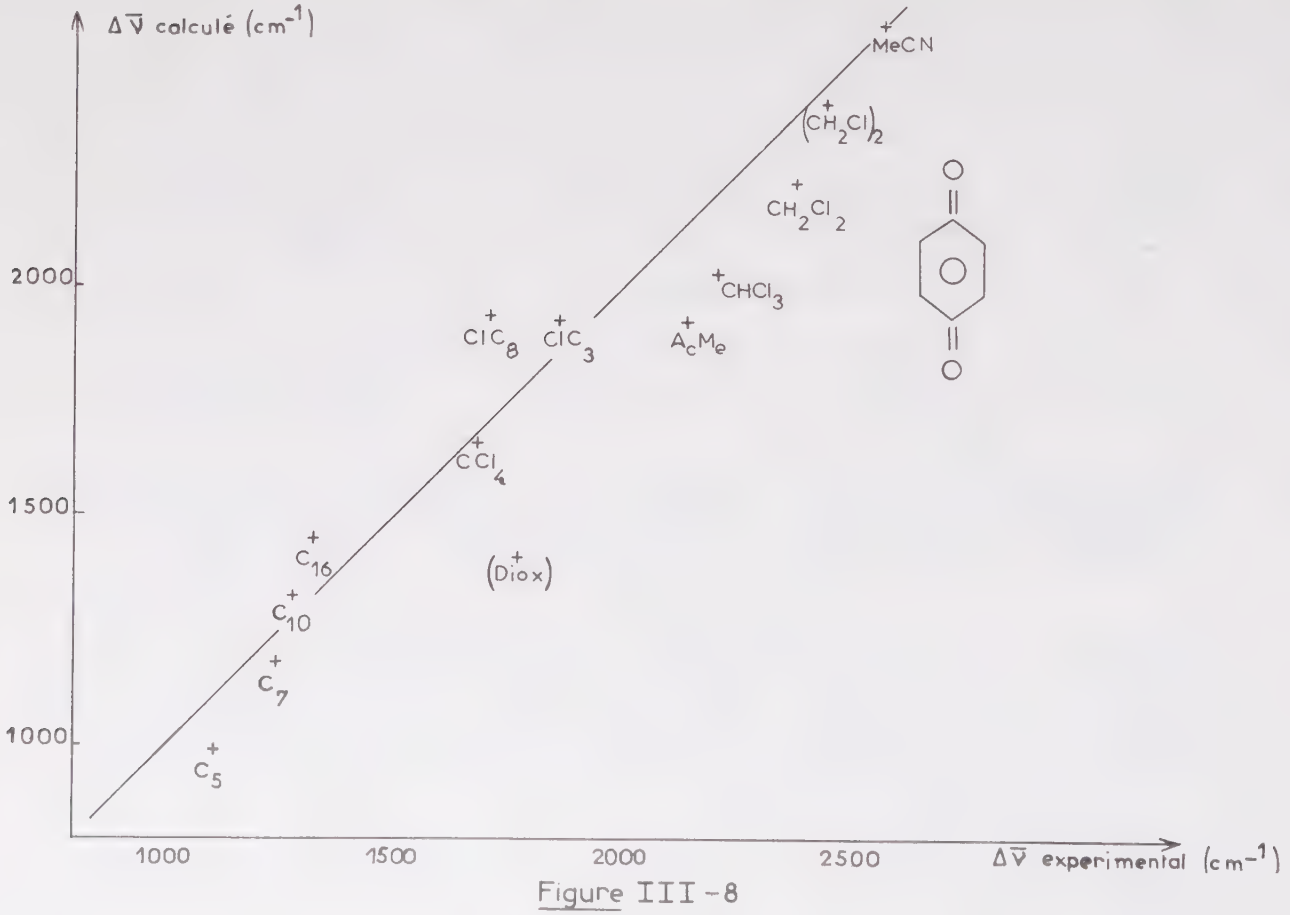


Figure III-8

déplacement de la bande. L'incertitude sur chaque valeur des paramètres est évidemment très importante et permet d'expliquer en partie certains écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales (tableau III-3). On remarquera particulièrement celle calculée pour le paramètre C. Les solvants donnant les plus grands écarts sont le dioxane, l'acétate de méthyle et le chloroforme. Il est possible que des interactions particulières en soient la cause comme cela a été trouvé par ailleurs (24).

La constante, dernier terme calculé de $\overline{\Delta\nu}$, est difficilement interprétable, elle résulte de la contribution hypothétique d'un terme d'interaction de répulsion. Nous l'avons intégrée dans le calcul de la contribution des interactions de dispersion.

c) Interprétation qualitative

Il nous a semblé intéressant de savoir si les résultats que nous avons obtenus sont compatibles avec les prévisions qui peuvent être faites par un calcul théorique.

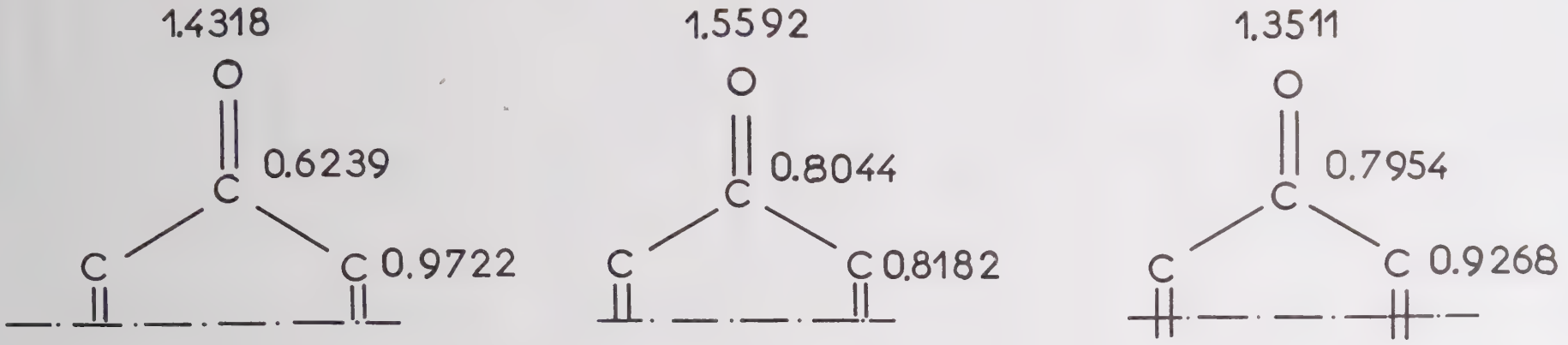
Dans la figure III-9, nous avons indiqué les densités de charge π obtenues par LEIBOVICCI par la méthode de PARISER-PARR-POPLE (P.P.P.) (81). Nous y avons fait également figurer les moments dipolaires que l'on peut calculer à l'aide de ces densités de charge pour une demi-molécule.

D'après les calculs, une augmentation importante du moment dipolaire accompagne l'excitation sur le premier niveau excité ($\pi \rightarrow \pi^*$). Par contre, en ce qui concerne le second niveau, le moment dipolaire est trouvé pratiquement identique à celui calculé pour l'état fondamental.

Ces résultats obtenus par un calcul théorique sont très importants car ils corroborent deux de nos observations expérimentales :

- le signe du paramètre A, pour la 1ère bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$, indiquant une augmentation du moment dipolaire local responsable des déplacements.

- l'absence d'une contribution marquée des interactions dipolaires dans le déplacement de la 2ème bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$, en accord avec une faible variation de la répartition des charges entre



$^{\circ}\mu^{\circ} = 2{,}75$ D

$^{*}\mu^{*} = 4{,}59$ D

$^{'}\mu^{'} = 2{,}59$ D

Etat fondamental

1er Etat excité ($\pi\pi^{*}$)

2ème Etat excité ($\pi\pi^{*}$)

Figure III-9 Diagramme des charges π de la parabenzoquinone calculé par la méthode P.P.P. (81)

l'état fondamental et le 2ème état excité.

Il semble donc que notre interprétation conduise à des résultats cohérents avec les résultats théoriques relatifs aux déplacements des charges. Cependant nous soulignerons que la méthode de PARISER PARR POPLE ne tient compte que des électrons π, alors que les électrons σ contribuent également aux moments dipolaires. Cette comparaison n'est donc valable que si l'on suppose que la répartition des électrons σ du squelette est peu affectée par l'excitation des électrons π.

d) Calcul de "μ_e" et de "μ_g" à partir de l'effet de solvant

On peut tenter d'exploiter plus à fond nos résultats en estimant la valeur respective des moments dipolaires de la parabenzoquinone à l'état fondamental et à l'état excité qui interviennent dans le coefficient A. Afin de nous rendre compte si les valeurs de "μ_e" et de "μ_g" ont une signification physique, nous avons adopté deux méthodes de calcul.

α) Méthode directe

Dans un premier temps, nous avons calculé, par la méthode CNDO II de POPLE et SEGAL (96), qui tient compte de tous les électrons de valence, le moment dipolaire local (fig. III-9) pour l'état fondamental "μ_g". Cette méthode permet une assez bonne évaluation des moments dipolaires totaux (97) et nous avons supposé qu'elle pouvait s'appliquer au calcul d'un moment dipolaire localisé. Le calcul a été fait à l'aide d'un programme fourni par Q.C.P.E. sur IBM 7044. La valeur de "μ_g" obtenue, introduite dans l'expression du terme A :

$$A = \frac{2\mu_g}{hca^3} (\mu_e - \mu_g)$$

permet d'estimer "μ_e". Nous avons supposé que le rayon a, du modèle de BELL ONSAGER était égal au rayon moyen pour un empilement compact qu'une molécule occupe dans le liquide ou le cristal pur à la température ordinaire.

En fait, il est connu que le rayon d'ONSAGER n'a pas de signification physique. Cependant, les déterminations paramétriques ont montré que l'approximation précédente conduisait à une bonne estimation de a (24).

L'ensemble de ces calculs donne $\mu_g = 2,62$ D et $\mu_e = 3,98$ D avec $a^3 = 32,46$ Å^3.

β) Méthode indirecte, calcul de la contribution des interactions de dispersion.

Dans l'expression (19), le troisième terme du second membre groupe la contribution des forces de dispersion et celle des interactions dipôle$_{(soluté)}$-dipôle induit$_{(solvant)}$, soit :

$$N \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = B \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + D \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

Dans cette égalité, $B = \frac{\mu_e^2 - \mu_g^2}{hca^3}$ et le dernier terme représentent les interactions de dispersion.

Pour un solvant donné, l'introduction, dans cette égalité, des valeurs de "μ_g" et de "μ_e" trouvées précédemment permet d'estimer le premier terme du membre de droite, tandis que le paramétrage donne le terme de gauche. Il est possible ainsi de trouver la contribution des interactions de dispersion au déplacement et donc de connaître le paramètre D compatible avec les valeurs de "μ_g" et de "μ_e" calculées précédemment. Il est possible, par ailleurs, d'évaluer directement D par la formulation de LIPTAY (formule 15bis), qui peut s'écrire en prenant $(E^u_u - E^u_g) = I^u$

$$D = \frac{2}{hca^3} \frac{E^u_e - E^u_g}{2I^u (I^u - E^u_e - E^u_g)} \left[\frac{3}{2} \frac{h^2 e^2}{m} + (2I^u - E^u_e + E^u_g) |M_{eg}{}^u|^2 \right]$$

(15ter)

La comparaison entre les deux valeurs de D, ainsi calculées, permet de vérifier d'une part la cohérence du paramétrage du déplacement des bandes d'absorption avec la théorie de LIPTAY et d'autre part de dire si les valeurs de "μ_e" et "μ_g" que nous avons introduites sont raisonnables.

Pour la parabenzoquinone $a^3 = 32,46$ Å^3, $I^u = 9,68$ eV (92), $E^u_e - E^u_g = 37\,175$ cm^{-1}. Le moment de transition $|M|$ a été évalué dans le chloroforme, $|M|^2 = 0,4.10^{-36}$ u.e.s. Nous avons adopté cette valeur moyenne pour le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone. On doit s'attendre en fait à une valeur plus faible dans les solvants non polaires.

Cependant, d'après la formulation de LIPTAY (15ter), les fluctuations de la valeur du moment de transition, d'un solvant à l'autre, ne doit pas avoir une grande répercussion sur le résultat final car, des deux termes à l'intérieur du crochet dans l'expression (15ter), le premier est beaucoup plus grand que le second. C'est la conséquence de la faiblesse de l'oscillateur associée à la bande à 2800 Å de la parabenzoquinone.

Les résultats obtenus pour cette bande sont indiqués dans le tableau III-4. Ils sont relatifs aux déplacements calculés dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone.

Il apparaît d'abord que les deux méthodes conduisent à des valeurs de D du même ordre de grandeur, confirmant la cohérence de notre détermination avec le calcul direct fait selon la théorie de LIPTAY. Les déplacements ainsi calculés sont cependant assez différents, les écarts relatifs étant de l'ordre de 20 %. Il suffirait, en fait, d'adopter la valeur du rayon a, à chaque solvant, pour obtenir un accord parfait. Par exemple, dans le cas du cyclohexane, la valeur $a^3 = 27{,}13\ Å^3$ rend les résultats identiques. Vu le grand nombre d'approximations utilisées, une interprétation de cette valeur serait hasardeuse et vraisemblablement inutile.

5°) Conclusion

Nous avons tenté de donner une interprétation des interactions dipolaires qu'il convenait de faire intervenir dans le modèle de Mc RAE pour expliquer les déplacements de la première bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ de la parabenzoquinone. A l'aide d'une méthode de paramétrage, nous avons pu évaluer la valeur du moment dipolaire à l'état excité, responsable de ces interactions.

L'hypothèse que nous avons formulée est que, ces moments dipolaires pouvaient être identifiés, à l'état excité et à l'état fondamental, avec les moments dipolaires localisés sur les groupements C=O, ou plus commodément avec ceux de la moitié de la molécule. Ce phénomène serait la conséquence de la sensibilité du système électronique aux interactions même localisées, sur les groupements polaires, créant un champ réactionnel moyen non nul dans le temps.

Résultats obtenus avec $a^3 = 32,46$ Å^3							
Solvant	D (cm^{-1})		$\overline{\Delta\nu}_{disp.}$ (cm^{-1})		$\overline{\Delta\nu}$ total calculé (cm^{-1})		$\overline{\Delta\nu}$ (cm^{-1}) expérimental
	Paramétrage	LIPTAY	Paramétrage	LIPTAY	Paramétrage	LIPTAY	
Cyclohexane	5170	4034	1054	823	1410	1180	1300*
CCl_4	5819	4034	1257	872	1643	1258	1689
Résultats obtenus avec $a^3 = 27,13$ Å^3							
Cyclohexane	4823	4823	984	984	1410	1410	1300*

* épaulement ; $\overline{\Delta\nu}$ déterminé à $\pm$ 100 cm^{-1}

Tableau III-4

Calcul de la contribution des interactions de dispersion au déplacement de la bande à 2800 Å de la parabenzoquinone. $\overline{\Delta\nu}_{total} = \overline{\Delta\nu}_{disp.} + \overline{\Delta\nu}_{dip.-dip.\ ind.}$

La comparaison avec les valeurs des moments dipolaires, calculés d'après les résultats d'un calcul de la répartition des charges par la méthode de PARISER-PARR-POPLE, va dans le sens d'une confirmation de cette hypothèse.

Nous avons montré, en outre, que la valeur de la contribution des interactions de dispersion, calculées à partir de ces moments dipolaires, à l'aide des résultats du paramétrage, est cohérente avec les résultats d'un calcul direct utilisant la théorie de LIPTAY (41).

III - INTERACTIONS DIPOLAIRES ET EFFETS DE SOLVANT SUR LES BANDES D'ABSORPTION DE QUELQUES DERIVES NITRES ET CHLORES DU BENZENE.

1°) Généralités

Dans le cas de la parabenzoquinone, nous avons montré que le déplacement d'une bande d'absorption pouvait être fortement influencé par les interactions du solvant avec les parties polaires de la molécule, même si cette dernière possède une structure symétrique.

Nous avons effectué une étude analogue sur les déplacements des premières bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ du paradinitrobenzène et du paradichlorobenzène, pour lesquels, en vertu des hypothèses que nous avons avancées, un comportement semblable des bandes d'absorption est attendu. Ces composés offrent en outre la possibilité de comparer les déplacements de leurs bandes d'absorption avec ceux de leurs homologues monosubstitués. En accord avec l'interprétation que nous avons proposée pour la parabenzoquinone, nous pouvons en effet envisager que, pour un même substituant, les déplacements soient du même ordre de grandeur pour les composés monosubstitués et disubstitués. C'est ce que nous avons vérifié en étudiant également le chlorobenzène et le nitrobenzène.

2°) Résultats

Les déplacements, paramétrés par la même méthode que celle utilisée pour la parabenzoquinone, ont été mesurés pour chaque composé dans une quinzaine de solvants, en exceptant ceux susceptibles de donner des liaisons hydrogène. Cependant, nous avons observé, dans le cas du paradinitrobenzène, que les déplacements dans les solvants hydroxylés calculés à l'aide des paramètres expérimentaux étaient reproduits avec

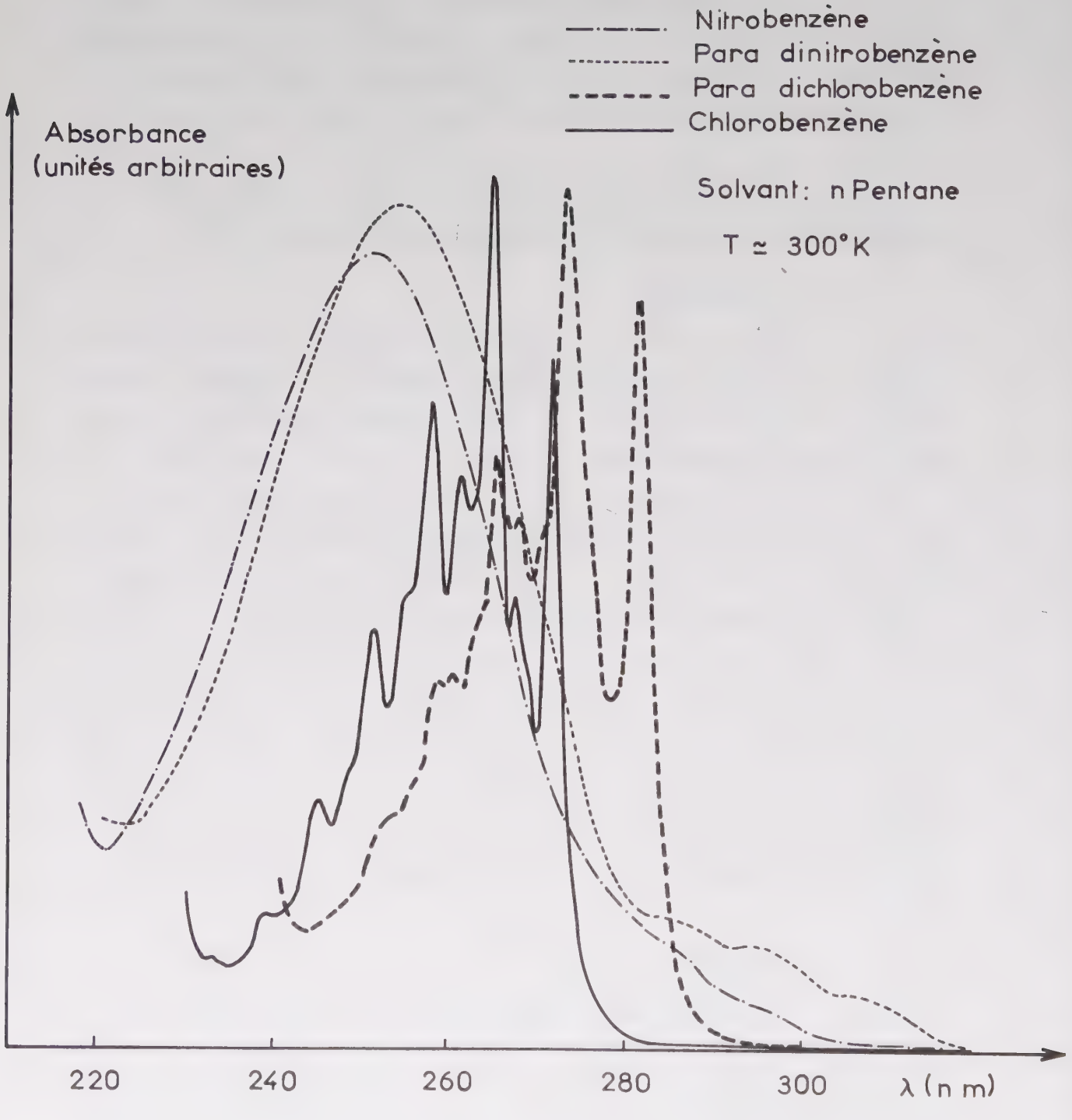


Fig. III-10 : Bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ sur lesquelles a porté l'étude de l'effet de solvant.

une assez bonne précision.

Dans tous les cas, l'étude a porté sur la première bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ la plus caractéristique du soluté (fig. III-10). Les autres bandes d'absorption sont en général trop faibles ou trop proches du domaine d'absorption du solvant pour se prêter à une étude précise du déplacement.

Les résultats relatifs aux déplacements calculés et expérimentaux des bandes d'absorption de ces composés sont résumés dans les tableaux III-6 à III-9. Dans les figures III-11 à III-14 ont été portés les déplacements calculés en fonction des déplacements mesurés. Dans le tableau III-5 est indiquée la valeur, pour chaque soluté, des coefficients A, C et N de la relation (19).

Solutés	A (cm^{-1})	C (cm^{-1})	N (cm^{-1})	$\bar{\nu}_R$ (cm^{-1})
Nitrobenzène	2093 ± 590	- 10 ± 13	15327 ± 5000	- 1149
Paradinitrobenzène	1066 ± 190	0,3 ± 0,2	10140 ± 1500	- 577
Chlorobenzène	- 54 ± 20	1,4 ± 0,7	1655 ± 300	+ 126
Paradinitrobenzène	-120 ± 28	- 0,9 ± 0,5	979 ± 200	- 31

Tableau III-5

Valeurs calculées des coefficients A, C, N liés au soluté et donnant les contributions relatives des divers types d'interactions :

A : interactions dipôle-dipôle

C : effet Stark du solvant

N : interactions de dispersion + Int. $dip._{soluté}$-$dip.\ ind._{solvant}$

Conformément à ce que l'on peut prévoir d'après notre première étude du déplacement des bandes de la parabenzoquinone, les résultats, que nous avons obtenus pour les dérivés paradisubstitués, peuvent s'interpréter en faisant intervenir également une contribution importante des interactions dipôle-dipôle (coefficient A de la relation (18)). Ces interactions sont également mises en évidence par la bonne corrélation observée entre les déplacements et la fonction $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ de mélanges de composition variable d'éther éthylique et d'éthanol (fig. III-15).

Solvants	$\lambda_{Max.}$ (Å)	$\bar{\nu}_{Max.}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) Expérimental	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) calculé	Ecarts (cm^{-1})
MeCN	2610	38314	3880	3401	+ 478
AcMe	2586	38670	3524	3300	223
Et_2O	2552	39185	3009	2914	94
iPr_2O	2543	39324	2870	2936	- 66
Diox	2586	38670	3525	2792	732
ClC_3	2574	38850	3344	3585	- 241
ClC_8	2567	38956	3238	3617	- 379
CH_2Cl_2	2618	38197	3997	3957	39
$(CH_2Cl)_2$	2620	38168	4026	4185	- 159
$CHCl_3$	2615	32241	3953	3655	297
Cy	2524	39620	2574	2774	- 200
C_9	2517	39730	2464	2605	- 141
C_5	2505	39920	2274	2192	82

Tableau III-6

Déplacements expérimentaux et calculés de la bande à 250 nm du nitrobenzène.

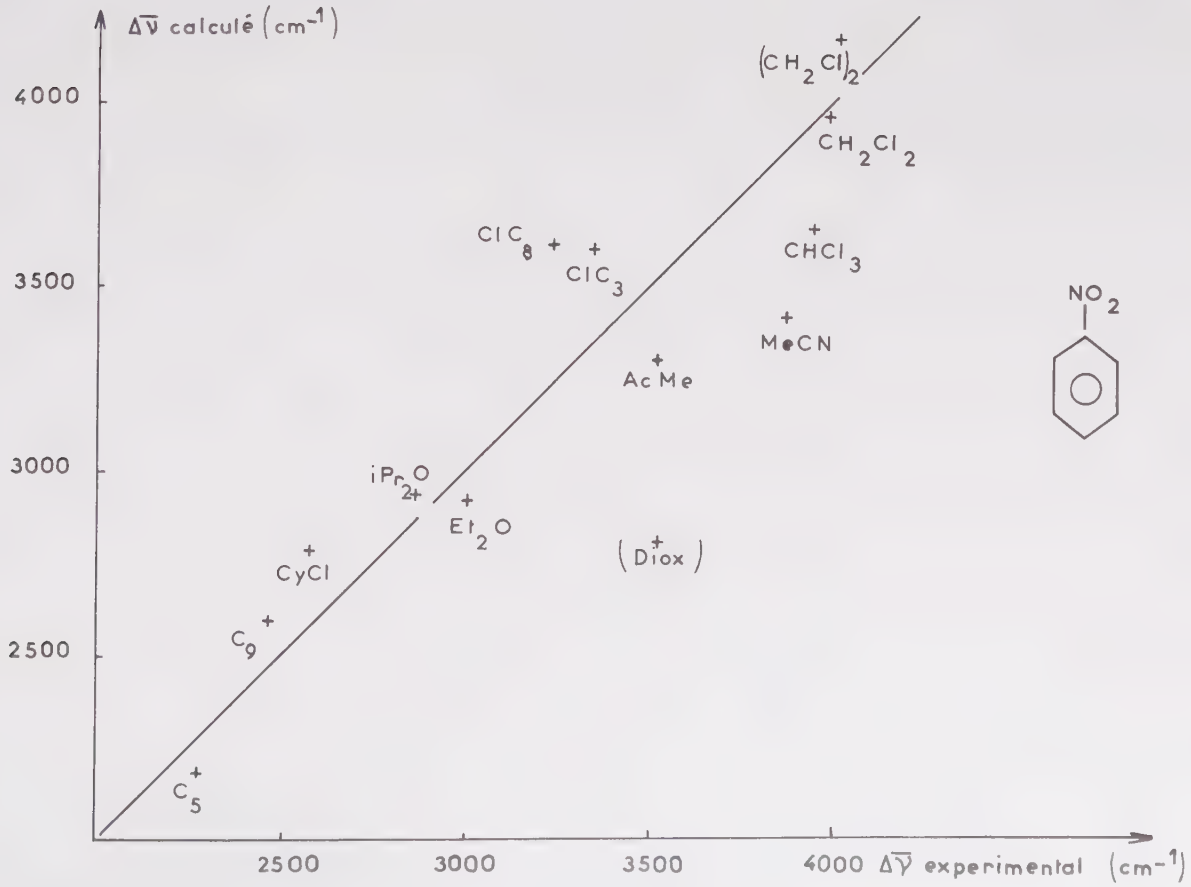


Figure III-11

Solvants	$\lambda_{Max.}$ (Å)	$\bar{\nu}_{Max.}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) Expérimental	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) Calculé	Ecarts (cm^{-1})
MeCN	2611	38299	2668	2507	160
ClEtOH	2640	37879	3088	2989	99
MeOH	2601	38461	2506	2407	99
EtOH	2599	38476	2491	2552	- 61
BuOH	2592	38580	2387	2713	- 326
AcMe	2603	38417	2550	2244	305
Et_2O	2569	38925	2042	2017	24
Bu_2O	2572	38880	2087	2053	34
DMSO	2636	37936	3030	3216	- 186
Diox	2610	38314	2653	2021	632
ClC_3	2593	38565	2402	2428	- 26
ClC_5	2594	38550	2417	2496	- 79
ClC_8	2592	38580	2387	2476	- 89
ClCy	2610	38314	2653	2800	- 147
CH_2Cl_2	2619	38182	2785	2672	112
$(CH_2Cl)_2$	2628	38052	2915	2823	91
$CHCl_3$	2608	38343	2624	2509	114
Cy	2562	39032	1935	2018	- 82
C_{10}	2560	39062	1904	1937	- 33
C_5	2545	39293	1674	1633	40

Tableau III-7

Déplacements expérimentaux et calculés de la bande à 255 nm du paradinitrobenzène.

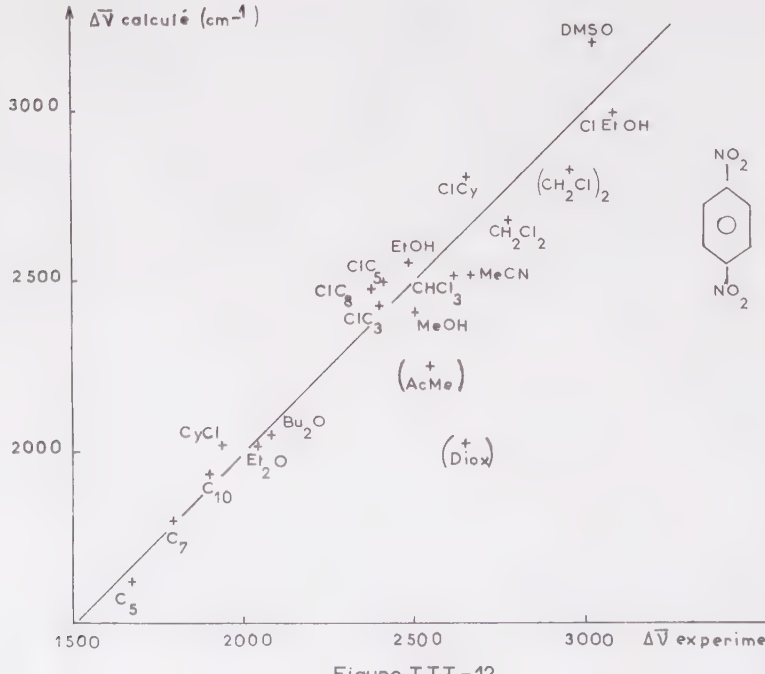


Figure III-13

Solvants	$\lambda_{Max.}$ (Å)	$\bar{\nu}_{Max.}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})* Expérimental	$\Delta\nu$ (cm^{-1}) Calculé	Ecarts (cm^{-1})
MeCN	2636	37936	423	435	- 12
ClEtOH	2643	37836	512	521	9
MeOH	2638	37907	444	420	23
EtOH	2639	37886	464	449	14
BuOH	2642	37850	492	487	4
Et_2O	2640	37879	471	464	7
iPr_2O	2641	37864	476	480	4
DMSO	2645	37807	540	552	12
Diox	2642	37850	492	541	- 49
ClC_3	2641	37864	485	485	0
ClC_8	2644	37821	523	532	- 9
ClCy	2644	37821	526	552	- 26
CH_2Cl_2	2644	37821	530	516	13
$(CH_2Cl)_2$	2643	37829	519	532	- 13
$CHCl_3$	2648	37764	581	545	35
CCl_4	2654	37679	663	584	78
Cy	2644	37821	530	550	20
C_5	2642	37850	492	487	5

* Valeur moyenne mesurée à partir des trois pics les plus intenses.

Tableau III-8

Déplacements expérimentaux et calculés de la bande à 260 nm du chlorobenzène.

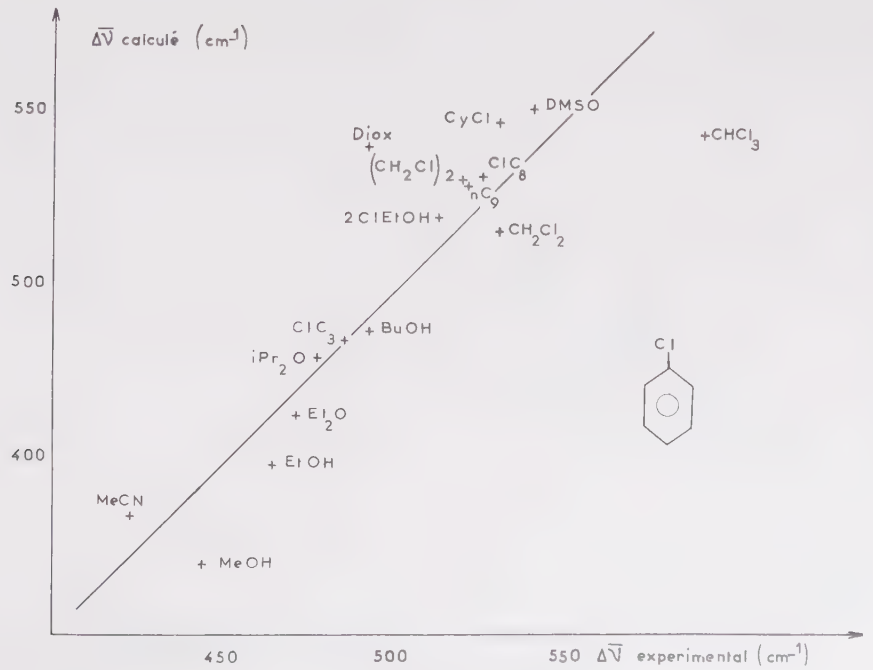


Figure III-13

Solvants	$\lambda_{Max.}$ (Å)	$\bar{\nu}_{Max.}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})* Expérimental	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) calculé	Ecarts (cm^{-1})
MeCN	2717	36805	0	13	- 13
ClEtOH	2724	36711	91	89	2
MeOH	2720	36765	32	12	10
EtOH	2722	36737	66	47	18
BuOH	2726	36684	117	88	29
Et_2O	2724	36711	91	130	- 39
Bu_2O	2728	36657	150	179	- 29
DMSO	2721	36751	59	90	- 31
Diox	2721	36751	52	210	- 158
ClC_3	2726	36684	124	119	5
ClC_5	2727	36670	138	143	- 5
ClCy	2728	36657	150	162	- 12
CH_2Cl_2	2727	36670	131	132	- 1
$(CH_2Cl)_2$	2726	36684	123	113	10
$CHCl_3$	2730	36630	176	178	- 2
CCl_4	2737	36536	274	237	36
Cy	2732	36603	222	219	3
C_{16}	2734	36576	229	223	- 6
C_7	2719	36778	203	198	- 5
C_5	2717	36805	176	182	- 6

* Valeurs moyennes mesurées sur les trois pics les plus intenses.

Tableau III-9

Déplacements expérimentaux et calculés de la bande à 272 nm du paradichlorobenzène.

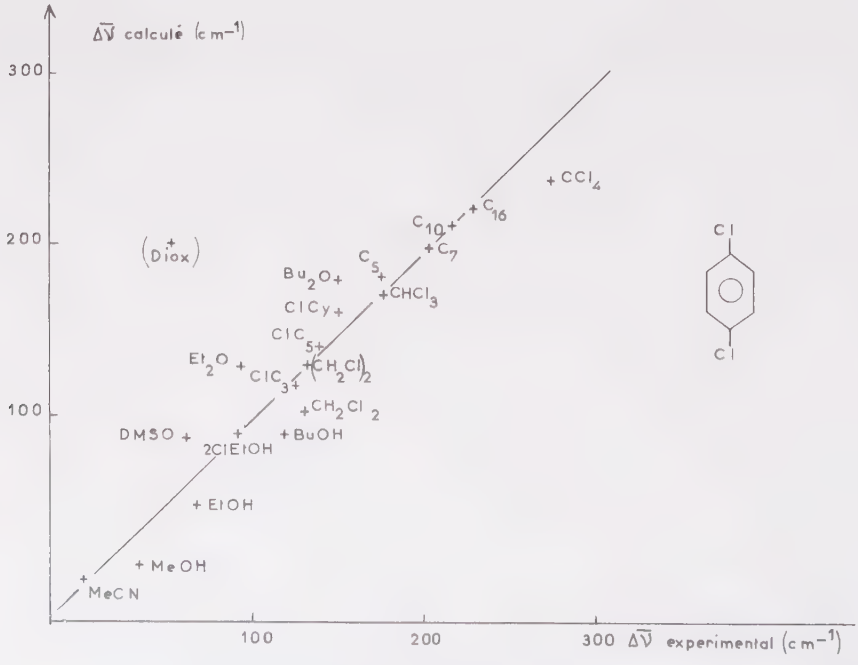


Figure III-14

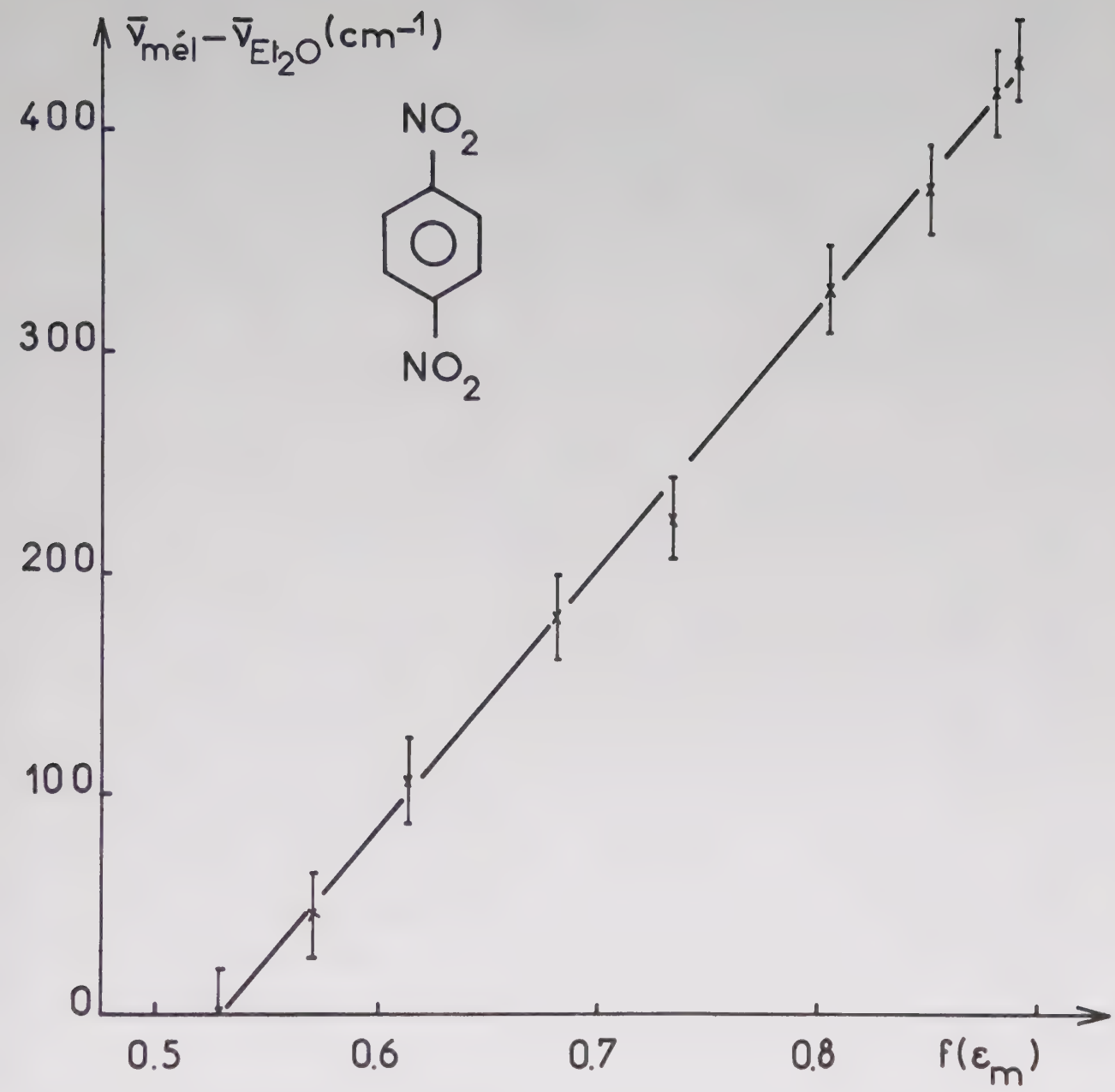
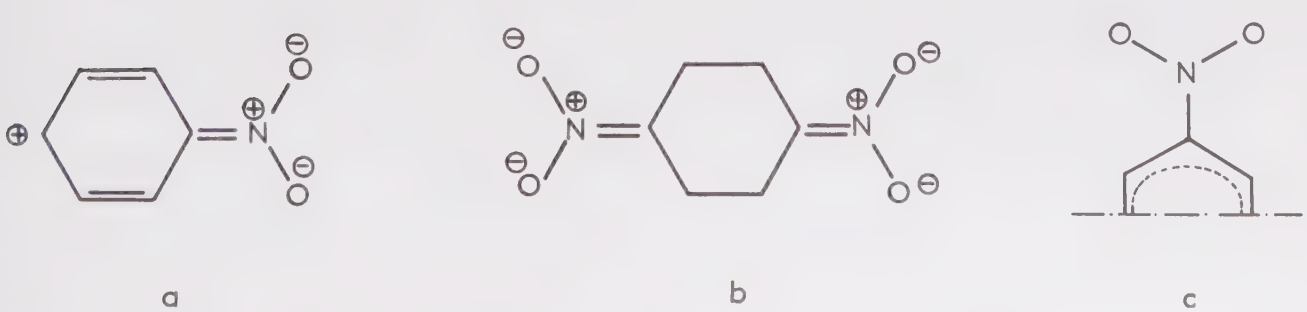


Fig. III-15 : Déplacements de la première bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ du paradinitrobenzène en fonction de la constante diélectrique des mélanges : éther-éthanol. Les constantes diélectriques expérimentales sont celles données par DECROOCQ (110).



a b c

Figure III-16

Comme pour la parabenzoquinone, il nous reste à confirmer l'origine de ces interactions.

Il est tout d'abord exclu que ces interactions puissent être dues à une valeur non négligeable du moment dipolaire total puisque, à l'état fondamental, DI CARLO et SMYTH (83) attribuent au paradinitrobenzène un moment dipolaire inférieur à 0,20 D. Nous pensons donc qu'elles sont dues à des interactions avec le solvant, localisées autour des groupements substituants.

a) Composés nitrés

Le signe de A indique, pour les composés nitrés (tableau III-5), une augmentation du moment dipolaire du groupement $>-NO_2$ lorsque la molécule passe de l'état fondamental à l'état excité. Ceci est compatible avec le caractère de transfert de charge que la plupart des auteurs s'accordent à donner à l'état excité de ces composés (18) (74) (100). Cet état se caractériserait par la forte participation d'une structure du type de celle indiquée par la figure III-16a. Bien que le paradinitrobenzène ait donné lieu à peu d'études théoriques, comparativement au mononitrobenzène (101) (102), nous admettrons qu'il doit être caractérisé à l'état excité par une structure analogue à celle admise pour le nitrobenzène (fig. III-16b). La forme de sa bande d'absorption (fig. III-10) à 2550 Å, la sensibilité de celle-ci aux solvants polaires, militent en faveur de cette hypothèse. Une migration importante des électrons vers les atomes d'oxygène, induisant une augmentation importante du moment dipolaire des groupements NO_2, et l'effet des interactions localisées autour de ces groupements, expliquent ainsi l'importance et le signe du coefficient A pour ces composés.

A l'aide de la méthode CNDO, nous avons calculé le moment dipolaire à l'état fondamental du nitrobenzène et celui de la moitié d'une molécule de paradinitrobenzène (fig. III-16c), puis, en utilisant la valeur de A donnée par l'effet de solvant, les moments respectifs à l'état excité. Ces résultats sont donnés dans le tableau III-10 où nous donnons, à titre de comparaison, les résultats obtenus par d'autres auteurs.

	a^3 ($Å^3$)	μ_g (D) CNDO	μ_g (D) autres auteurs	μ_e (D)	μ_e (D) autres auteurs
Nitrobenzène	40,7	5,80	4,28[a] 3,98 (102) 3,83[b] 3,65 (97)	6,25[c]	6,78 (68)
Paradinitrobenzène	41,0	4,98[d]	-	5,85[d]	-
Chlorobenzène	40,3	-	1,72[a]	1,59[c]	2,03 ou 1,55 (151)

Tableau III-10

a : valeur expérimentale
b : calculé d'après les données de BONNET (101)
c : calculé à partir de μ_g expérimental (103)
d : moment dipolaire partiel.

Nous remarquons tout d'abord que le moment dipolaire du nitrobenzène, que nous avons calculé, est plus grand que celui évalué par d'autres auteurs. Notre valeur du moment dipolaire partiel du paradinitrobenzène est certainement surestimée. Nous n'avons trouvé aucun travaux susceptibles de nous permettre de confronter la valeur du moment dipolaire à l'état excité que nous trouvons avec la répartition électronique théorique.

Pour le nitrobenzène, la valeur que nous trouvons est en bon accord avec celle déterminée par ABE, également à partir de l'effet de solvant, mais par une méthode différente (68).

b) Composés chlorés

Le paramétrage du déplacement des bandes d'absorption du chlorobenzène et du paradichlorobenzène montre que le coefficient A (tableau III-5) est négatif, ce qui suppose alors que le moment dipolaire total du chlorobenzène ou partiel du paradichlorobenzène diminue avec l'excitation. Or, si on calcule les moments dipolaires à partir des charges nettes déduites d'un calcul par la méthode de PARISER-PARR-POPLE (104), on trouve que, pour ces deux composés, le moment dipolaire à l'état excité est supérieur à celui de l'état fondamental, ce qui est en contradiction avec ce que l'on déduit de l'effet de solvant.

Dès 1952, UNGNADE (18) avait observé que, pour les composés du benzène, substitués par des groupes donneurs d'électrons, les bandes d'absorption étaient déplacées vers les petites longueurs d'onde par une augmentation de la polarité du solvant. Ce déplacement, il l'expliquait par le caractère donneur du substituant qui, à l'inverse des substituants accepteurs, à l'état excité, tend à diminuer les formes polaires, telles que celles indiquées par la figure III-16. En fait, à l'état fondamental, d'après les calculs faits par la méthode de PARISER-PARR-POPLE (105), le moment dipolaire du chlorobenzène est tel que la charge positive est du côté du chlore, ce qui est tout à fait en accord avec sa réactivité chimique (106), et la valeur de son moment dipolaire (109). Par suite, à l'état excité, si on admet que le caractère donneur d'électrons du substituant est renforcé, ceci tend à augmenter le moment dipolaire total. Cela se traduirait alors par un déplacement bathochrome des bandes d'absorption, ce qui est le contraire de ce que l'on observe expérimentalement. Ainsi, les densités de charge théoriques et l'interprétation de UNGNADE ne permettent pas de rendre compte du déplacement hypsochrome des bandes d'absorption du chlorobenzène et du paradichlorobenzène.

Si on admet maintenant, avec LOMBARDI et Coll. (151), que le chlore porte une charge nette négative, la migration d'électrons vers le cycle à l'état excité permet alors d'expliquer l'abaissement du moment dipolaire. C.Y. WU et J.R. LOMBARDI (151) ont mesuré, par effet Stark, le moment dipolaire du chlorobenzène dans le premier état π excité. Leur méthode, basée sur l'éclatement de la structure fine rotationnelle sous l'action d'un champ électrique, ne donne que la variation du moment dipolaire entre l'état excité et l'état fondamental. D'après leurs résultats, un abaissement du moment dipolaire conduirait à une valeur de 1,55 D pour l'état excité, en très bon accord avec celle que nous avons déterminée (tableau III-11). Nous noterons que ces auteurs supposent une variation positive du moment dipolaire en contradiction avec l'effet de solvant observé.

On remarque que les déplacements, soit hypsochromes (chlorobenzène), soit bathochromes (nitrobenzène, parabenzoquinone), vont de pair avec respectivement une diminution ou une augmentation de la charge du groupement polaire entre l'état fondamental et l'état

excité. Notre interprétation des déplacements, liés à des interactions locales, fait intervenir seulement les moments dipolaires, or nous n'écarterons pas l'hypothèse qu'il faille considérer plutôt les interactions dipôle-monopôle ou monopôle-monopôle faisant intervenir les charges nettes sur chacun des atomes. Mais ceci nous entraînerait loin du modèle d'ONSAGER et nécessiterait un développement très différent (34). Une autre possibilité, qui explique la confusion régnant au niveau de la répartition des charges nettes sur le chlorobenzène, vient du fait qu'à l'heure actuelle les méthodes théoriques de calcul des moments dipolaires dans les états électroniques excités sont encore difficiles. La méthode de PARISER-PARR-POPLE néglige les électrons σ et, dans le cas des carbures aromatiques halogénés, dont les substituants présentent à la fois des effets I_σ, $+ I_\pi$ et $+ M$ (107), elle conduit à des résultats trop imprécis pour permettre de conclure sur le sens de la variation du moment dipolaire permanent à l'état excité de ces composés.

c) Calcul de la contribution des interactions de dispersion

Nous avons utilisé la même méthode que celle appliquée à la parabenzoquinone pour évaluer la contribution des interactions de dispersion par deux voies différentes : la première, à partir des coefficients N obtenus par le paramétrage des déplacements et en soustrayant la contribution des interactions dipôle-dipôle induit (cette contribution a été calculée en utilisant les moments dipolaires partiels ou totaux indiqués dans le tableau III-11), la deuxième, par le calcul direct selon la formulation de LIPTAY.

L'ensemble des valeurs calculées sont consignées dans le tableau III-11. Le désaccord entre les résultats obtenus par ces deux méthodes paraît important. Il est de l'ordre de 30 %. En fait, en raison des approximations importantes afférentes respectivement à ces deux méthodes, nous ne pouvions espérer obtenir mieux qu'un même ordre de grandeur. Par ailleurs, outre les causes d'imprécision inhérentes au formalisme employé viennent s'ajouter des causes d'ordre expérimental. Dans le cas de bandes d'absorption intenses, le résultat donné par la formulation de LIPTAY est très sensible à la valeur mesurée du moment de transition. Or cette grandeur est très difficile à mesurer avec précision à cause à la fois du recouvrement des bandes d'absorption et de

Soluté		Nitrobenzène		Chlorobenzène		Paradinitrobenzène	
Potentiel d'ionisation I_u (eV)		10,26[a]		9,31[a]		10,20[b]	
$\lvert M_{eg} \rvert^2$ (u.e.s., c.g.s.)		$12,88.10^{-36}$[c]		$0,15.10^{-36}$[d]		$37,03.10^{-36}$[d]	
a^3 ($Å^3$)		40,7		40,3		41,0	
Solvant		Cyclohexane	CCl_4	Cyclohexane	CCl_4	Cyclohexane	CCl_4
$D(cm^{-1})$	Param.	8709	9800	2773	2764	8487	8806
	LIPTAY	5915	5915	3724	3724	10079	10079
$\overline{\Delta\nu}_{disp.}(cm^{-1})$	Param.	1890	2142	563	600	1723	1911
	LIPTAY	1206	1283	755	808	2046	2187
$\overline{\Delta\nu}_{dip.-dip.\ ind.}(cm^{-1})$		876	947	- 14	- 16	296	320
$\overline{\Delta\nu}_{total}(cm^{-1})$[f]	Param.	2766	3089	549	584	2019	2231
	LIPTAY	2082	2230	739	792	2342	2507
$\overline{\Delta\nu}_{expérimental}$		2574	3329[e]	530	663	1935	2535

(a) : Réf. 98 ; (b) : Valeur extrapolée ; (c) Mesuré dans le méthanol ; (d) : Mesuré dans le chlorure de méthylène ; (e) : L'absorption du solvant ne permet d'estimer cette valeur qu'à $\pm$ 500 cm^{-1} ; (f) : $\overline{\Delta\nu}_{total} = \overline{\Delta\nu}_{disp.} + \overline{\Delta\nu}_{dip.-dip.\ ind.}$

Tableau III-11

Calcul de la contribution des interactions de dispersion aux déplacements des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$.

l'imprécision affectée à la mesure du coefficient d'extinction molaire. Nous rappellerons que le moment de transition peut être évalué par l'expression suivante (107) (108) :

$$|M_{eg}|^2 = 0{,}917.10^{-38} \frac{\int \epsilon_\nu d_\nu}{\bar{\nu}_{eg}}$$

dans laquelle ϵ_ν est le coefficient d'extinction molaire, à la fréquence $\bar{\nu}_{eg}$ pour la bande d'absorption envisagée.

Une autre cause d'imprécision réside aussi dans la valeur du rayon a. Nous remarquerons que les résultats pourraient être rendus cohérents par un choix judicieux de ce paramètre. Faute de justification théorique, nous n'avons pas jugé bon de le faire.

En conclusion, nous retiendrons simplement le fait que les deux méthodes utilisées conduisent à des résultats sensiblement cohérents, donnant un même ordre de grandeur de la contribution des interactions de dispersion au déplacement. En outre, ils font apparaître que, dans le cas de solutés même très polaires, leur contribution est la plus importante et contribue environ pour 70 % au déplacement, alors que les interactions dipôle-dipôle contribuent environ pour 20 %

La contribution des interactions dipôle-dipôle induit est beaucoup plus faible et, dans le cas du chlorobenzène, ne permet pas de préciser si le signe négatif (tableau III-10) que nous avons déterminé pour le coefficient B est justifié ou non.

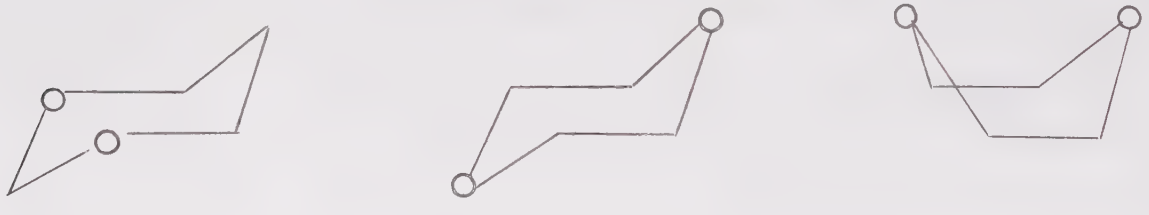
IV - CONFIRMATION ET DISCUSSION DE NOS HYPOTHESES

1°) Déplacements spectraux dans le dioxane

De l'ensemble des travaux ayant pour objet l'étude des effets de solvant sur le déplacement des bandes d'absorption, il ressort que certains solvants donnent un déplacement plus ou moins anormal. La plupart du temps, cela est dû à une interaction spécifique, telle que la formation de liaisons hydrogène ou d'un complexe de transfert de charge. Le 1-4 dioxane en particulier est un solvant connu pour donner des déplacements beaucoup plus grands que ne laisse prévoir sa faible constante diélectrique et donc sa polarité (24) (117). Cette anomalie peut s'expliquer, dans certains cas, par la mise en évidence de la

formation de complexes (115) (118). Par contre, dans les cas où aucune interaction spécifique n'est prévisible, une autre interprétation doit être recherchée. Mc RAE (24) a suggéré que le comportement du dioxane, en tant que solvant, pouvait être dû à la présence des moments dipolaires liés aux atomes d'oxygène localisés aux deux extrémités de la molécule. A chaque instant, la compensation de ces moments pouvaient ne pas être complète et, par suite, la moyenne dans le temps du champ réactionnel serait non nulle. Cette interprétation, appliquée à un solvant, rappelle notre interprétation sur le comportement des molécules de solutés étudiées dans ce travail (parabenzoquinone - dérivés parasubstitués du benzène).

D'autres auteurs, et notamment LEDGER et SUPPAN (116), ont pensé que l'interprétation de Mc RAE n'était pas suffisante et, après avoir constaté que la "constante diélectrique apparente" du dioxane semblait proportionnelle au moment dipolaire du soluté, ils proposent une autre interprétation. Pour eux, la polarité apparente du dioxane serait due à une augmentation de la proportion des formes dites "bateaux" ($\mu \simeq 2,4$ D et $\mu = 1,4$ D) par rapport à la forme "chaise" ($\mu \simeq 0$ D). Ce passage serait directement lié à l'importance des interactions dipolaires solvant-soluté, qui auraient pour conséquence de diminuer l'enthalpie libre des équilibres entre les diverses configurations :



Les écarts importants, trouvés dans le dioxane entre $\overline{\Delta\nu}$ expérimental et $\overline{\Delta\nu}$ calculé (fig. III-11 à III-14) seraient liés à ces phénomènes. Dans le cas des composés paradisubstitués symétriques, en particulier, cet écart semblerait donc être l'indice de l'importance des interactions dipolaires qui se manifestent entre le dioxane et les groupements substituants. A ce sujet, en accord avec nos hypothèses, on notera (tableau III-12) l'existence d'une corrélation entre l'écart ($\overline{\Delta\nu}_{exp.} - \overline{\Delta\nu}_{calc.}$) et le moment dipolaire du soluté à l'état fondamental, ou encore entre cet écart

et le paramètre A, représentatif de la variation de la polarité du soluté lors de l'excitation, ceci pour un même type de composés.

	Chloro-benzène	Nitro-benzène	p-Dinitro-benzène	p-Benzo-quinone	p-Dichloro-benzène
μ_g(D).....	1,72	4,28	+ 4,98(*)	2,62(*)	
A(cm^{-1}).....	- 54	+ 2093	+ 1066	+1106	- 120
$(\overline{\Delta\nu}_{exp.} - \overline{\Delta\nu}_{calc.})(cm^{-1})$..	- 49	+ 732	+ 632	+ 398	- 158

* Moments dipolaires locaux

Tableau III-12

Comparaison entre moments dipolaires des solutés et l'écart entre $\overline{\Delta\nu}$ expérimental et $\overline{\Delta\nu}$ calculé pour des solutions dans le 1-4 dioxane.

2°) Estimation de la contribution des interactions quadrupolaires

Les molécules que nous avons étudiées peuvent être assimilées à une distribution de charges de symétrie axiale. Le milieu, en l'occurrence le solvant, créé dans la cavité où se trouve cette distribution un champ électrique $\vec{R}$. En toute généralité, selon ce modèle, l'énergie de l'interaction peut s'écrire en fonction des composantes selon l'axe de symétrie $\overrightarrow{Oz}$ de la manière suivante :

$$W = q\Phi_o - \mu R_z - \frac{1}{2}\,\theta\, R'_{zz} - \frac{1}{6}\,\Omega\, F''_{zzz}$$

Dans cette expression, q, μ, θ et Ω sont respectivement la charge, le moment dipolaire, quadrupolaire et octupolaire de la molécule, Φ_o est le potentiel au centre de la cavité ; R_z, R'_{zz} et R''_{zzz} sont respectivement, la composante du champ, de son gradient et de sa dérivée seconde selon l'axe $\overline{Oz}$.

Jusqu'à présent, nous avons interprété les déplacements des bandes d'absorption des composés symétriques ($\mu = 0$), en considérant seulement qu'ils étaient dus aux interactions locales du solvant avec les dipôles liés aux groupements substituants. Un des critères que nous avions retenus en faveur de cette hypothèse est la corrélation des déplacements avec la constante diélectrique du solvant. Cette corrélation implique en effet la contribution du 2ème terme dans l'expression de W et donc un moment dipolaire non nul pour le soluté. Cette interprétation

ne tient pas compte de la contribution du troisième terme, qui donne lieu à une interaction électrostatique (fonction de la constante diélectrique), même si le moment dipolaire total du soluté est nul. C'est cette contribution que nous allons évaluer.

D'après le modèle d'ONSAGER, on montre (119) que le gradient du champ réactionnel, au centre d'une cavité de rayon a, dans laquelle se trouve un quadrupôle Θ, plongé dans un milieu homogène de constante diélectrique ϵ, a pour expression :

$$R'_{zz} = \frac{6(\epsilon - 1)}{3\epsilon + 2} \frac{\Theta}{a^5}$$

Dans le cas d'un solvant très polaire, $\frac{\epsilon - 1}{3\epsilon + 2} \simeq \frac{1}{3}$. Pour les molécules que nous avons envisagées : $\Theta_{zz} \simeq 10^{-25}$ u.e.s. et a^5 est de l'ordre de 5.10^{-38} cm^5 ($a \simeq 3,5$ Å). A l'état fondamental, on trouve $R'_{zz}(g) \simeq 4.10^{12}$ u.e.s. Si on applique l'approximation de FRANCK-CONDON : $R'_{zz}(g) \simeq R'_{zz}(e)$, un accroissement du moment quadrupolaire $\Delta\Theta = 10^{-26}$ u.e.s. produit un déplacement de la bande d'absorption g → e, de la forme :

$$\overline{\Delta\nu}\ (cm^{-1})_{quadrup.} = \frac{1}{2hca^5}\ \Theta\ \Delta\Theta\ \frac{6(\epsilon - 1)}{3\epsilon + 2}$$

et dont la valeur est d'environ 200 cm^{-1}. Ainsi, dans l'hypothèse où la variation du moment quadrupolaire entre l'état excité et l'état fondamental n'excède pas 10^{-26} u.e.s., il est possible de conclure que cette contribution seule ne permet pas d'expliquer les déplacements des bandes des composés symétriques. En fait, il est envisageable de supposer des accroissements du moment quadrupolaire encore plus important, ce qui conduirait alors à des déplacements pratiquement du même ordre de grandeur que ceux que nous avons attribués aux interactions dipolaires. Cependant, il est actuellement encore très difficile de mesurer les moments quadrupolaires avec précision (119) et les calculs théoriques conduisent également à des valeurs très incertaines (120) pouvant varier, selon la méthode, d'un ordre de grandeur. Par suite, bien que nous pensons qu'il soit nécessaire d'envisager une contribution des interactions quadrupolaires, hypothèse que nous n'écarterons pas, il semble qu'une connaissance plus complète de la valeur des moments quadrupolaires à l'état fondamental est indispensable pour pousser plus loin cette étude.

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Dans cette première partie, nous nous sommes intéressés aux effets de solvant sur les bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi$ de quelques composés aromatiques. Après avoir rappelé brièvement le formalisme de Mc RAE, nous avons étudié, en nous appuyant sur le modèle d'ONSAGER, quelles pouvaient être les améliorations que l'on pouvait apporter à sa théorie. Nous avons ainsi abouti à une formulation, à l'aide de laquelle les déplacements des premières bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$, les plus intenses de la parabenzoquinone et de dérivés nitrés et chlorés du benzène, ont pu être paramétrés. Cette méthode nous a permis d'estimer d'une part, la contribution aux déplacements des divers types d'interactions et, d'autre part, la valeur du moment dipolaire permanent à l'état électronique excité.

Nous avons insisté sur le cas particulier des composés para-disubstitués symétriques qui, bien qu'ayant un moment dipolaire permanent nul, sont caractérisés par des déplacements de leurs bandes d'absorption analogues à ceux de leurs homologues monosubstitués.

Nous avons formulé l'hypothèse que les déplacements observés sont dus à une contribution importante des interactions dipolaires se produisant au niveau des dipôles localisés sur les groupements substituants. Les effets de ces interactions seraient observables par suite de la valeur moyenne, dans le temps, non nulle, du champ réactionnel autour de la molécule de soluté. C'est cette interprétation que nous avons donnée et que nous avons essayé de justifier.

L'application du modèle d'ONSAGER permet, à partir des effets de solvant, de retrouver qualitativement les variations de la répartition des charges sur les groupements substituants, en accord avec celles déduites par les calculs théoriques. Cependant, ceci ne s'est pas vérifié pour les composés chlorés pour lesquels le désaccord pourrait provenir plutôt d'une insuffisance des méthodes théoriques de la

chimie quantique.

D'autres justifications de notre hypothèse ont été fournies par les études des déplacements, dans des mélanges binaires de solvant et dans le dioxane, qui confirment l'existence de la participation des interactions électrostatiques. Nous avons, en outre, estimé quelle pourrait être la contribution due au moment quadrupolaire des molécules de soluté. En moyenne, l'ordre de grandeur pourrait être environ de quelques centaines de cm^{-1}, soit 10 % de la contribution des interactions dipolaires. Cependant, l'imprécision avec laquelle, actuellement, peuvent être mesurés les moments quadrupolaires, ne nous permet pas de donner une valeur définitive de cette contribution.

- DEUXIEME PARTIE -

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES CARBURES AROMATIQUES POLYNUCLEAIRES EN SOLUTION DANS LES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES A L'ETAT LIQUIDE ET MONOCRISTALLIN ET DANS LE POLYETHYLENE

INTRODUCTION

Les systèmes constitués par un hydrocarbure aromatique en interaction avec un hydrocarbure paraffinique dans lequel il est dissous possèdent des propriétés tout à fait particulières qui ont suscité des travaux importants. Les plus récents d'entre eux concernent la mise en évidence, par SUCH, CLEMENT et BOTHOREL, grâce à la technique de la diffusion Rayleigh dépolarisée (D.R.D.) d'interactions orientées, à l'état liquide, entre les séquences trans des chaînes d'alcanes normaux et les carbures aromatiques polynucléaires (4) (3). Ces interactions ont contribué à l'élaboration, par LUSSAN et BOTHOREL (2), d'un modèle de membrane biologique, basé sur des associations entre les cycles aromatiques (résidus des protéines, carbures cancérogènes, hormones) et les chaînes aliphatiques des phospholipides (122). Ce type d'interaction, dû essentiellement aux forces de dispersion, rajoute à ces dernières, en plus de ce que l'on savait sur leur prépondérance, une notion plus subtile où l'anisotropie semble jouer un rôle important, assez bien révélé dans ce cas par la D.R.D. C'est ce caractère d'interaction orientée que nous avons également tenté de mettre en évidence par des techniques tout à fait différentes, basées sur l'observation des bandes d'absorption électroniques.

Nous avons vu, dans la première partie, que les bandes d'absorption sont très sensibles aux interactions auxquelles est soumis un chromophore plongé dans un milieu condensé. Dans le cas des carbures aromatiques polynucléaires en solution liquide dans les carbures aliphatiques, les interactions de dispersion sont responsables, en grande partie, des déplacements observés. C'est donc tout particulièrement à ce type d'interactions que nous nous sommes intéressés, en espérant pouvoir confirmer, par l'étude des déplacements des bandes d'absorption, leur caractère anisotrope. Une approche théorique du calcul de ces interactions nous a permis d'illustrer les résultats observés.

Un deuxième type d'expérience que nous décrirons est l'étude, en lumière polarisée, des spectres d'absorption du naphtalène et de l'anthracène en solution solide dans des monocristaux d'alcanes.

Depuis les travaux de SHPOL'SKII (123) (124) (125), il est connu que les spectres, tant en absorption qu'en émission, obtenus à partir de solutions polycristallisées, trempées à 77°K, de carbures aromatiques dans les alcanes normaux, sont particulièrement bien résolus. Cette particularité, connue sous le nom d'effet SHPOL'SKII, a été largement exploitée (126) (127) (128) (132) (165) et a donné lieu à de très nombreux travaux. Outre l'intérêt spectroscopique suscité par cet effet, il a été mis en évidence, selon le mode de refroidissement adopté, l'existence de plusieurs types d'environnements et d'états de dispersion du soluté. Actuellement, c'est cet aspect qui suscite le plus grand nombre de travaux (125) (127) (130-135). En 1959, BOLOTNIKOVA (128) avait avancé l'hypothèse selon laquelle les spectres quasilinéaires sont obtenus à partir de molécules de soluté dont le grand axe est parallèle aux chaînes trans d'alcanes. Cette hypothèse rejoint en partie nos préoccupations concernant les interactions orientées et il nous a semblé que les interactions de van der WAALS pourraient jouer un grand rôle dans le mécanisme de piégeage des molécules aromatiques dans les matrices cristallines d'alcanes.

La plupart des travaux réalisés à froid concernent surtout des solutions rigidifiées polycristallines. Or cette technique rend impossible toute observation directe de l'orientation des molécules de soluté dans la maille cristalline et, jusqu'à présent, l'hypothèse de BOLOTNIKOVA n'a pas encore été vérifiée.

La préparation de monocristaux d'alcanes, dans lesquels sont incorporés des carbures aromatiques, nous a semblé être une méthode susceptible d'apporter une contribution intéressante à l'étude de l'orientation des molécules de soluté dans les matrices cristallines d'alcanes et, d'une façon plus générale, à notre connaissance de l'état de dispersion des molécules piégées dans ces matrices.

Dans ce travail, nous rapportons les résultats que nous avons obtenus en examinant les spectres d'absorption ultra-violet, de monocristaux d'heptane et de nonane contenant du naphtalène et de l'anthracène.

Enfin, après l'étude en milieu liquide puis en milieu cristallisé, c'est en milieu polymérisé que nous avons recherché des manifestations expérimentales des interactions orientées entre chaînes aliphatiques et carbures aromatiques.

L'expérience que nous décrirons est la mesure et l'interprétation des taux d'orientation d'un certain nombre de carbures aromatiques inclus dans des films de polyéthylène étirés. Il est connu, en effet, que des molécules incluses dans ces films acquièrent, par rapport aux chaînes du polymère, une orientation dépendant d'un certain nombre de paramètres qui, d'ailleurs, ne sont pas encore parfaitement définis. Ce sont ces paramètres que nous avons tenté de mettre en évidence afin de déterminer le rôle joué par les interactions moléculaires dans le mécanisme conduisant à l'orientation des molécules de soluté.

- CHAPITRE I -

INTERPRETATION DES DEPLACEMENTS DES BANDES D'ABSORPTION DES CARBURES AROMATIQUES POLYNUCLEAIRES EN SOLUTION DANS LES CARBURES ALIPHATIQUES NORMAUX ET RAMIFIES

--- oOo ---

I - GENERALITES

Les déplacements des bandes d'absorption d'un soluté non polaire dissous dans un solvant également non polaire sont dus essentiellement aux interactions de dispersion. Rappelons que c'est à LONDON que l'on doit la première interprétation théorique de ce type d'interaction (32) dans le cas des atomes ou des molécules diatomiques. Ses travaux ont été étendus par la suite au cas de molécules polyatomiques par HAUGH et HIRSHFELDER (136). L'application de ces théories aux déplacements des spectres électroniques a été réalisée par LONGUET-HIGGINS et POPLE (37) d'une part et ROBINSON (137) d'autre part. De la théorie générale, ces auteurs dérivent des expressions du déplacement spectral $d\hat{\nu}$ aux interactions de dispersion de la forme :

$$\overline{\Delta\nu} = k_1 z \alpha_v r_{uv}^{-6} (k_2 E_{\alpha u} + |M|^2) \qquad (1)$$

dans laquelle z est le nombre de coordinations du solvant,

α_v et α_u les polarisabilités statiques moyennes respectivement des molécules de solvant et de soluté,

r_{uv} : la distance intermoléculaire

$|M|$: le module du moment de la transition lié à la bande d'absorption étudiée, d'énergie E,

k_1 et k_2 sont des coefficients égaux respectivement à 0,166 et 0,250 dans le cas de la formule suggérée par LONGUET-HIGGINS et à 1 et 0,375 dans celle de ROBINSON.

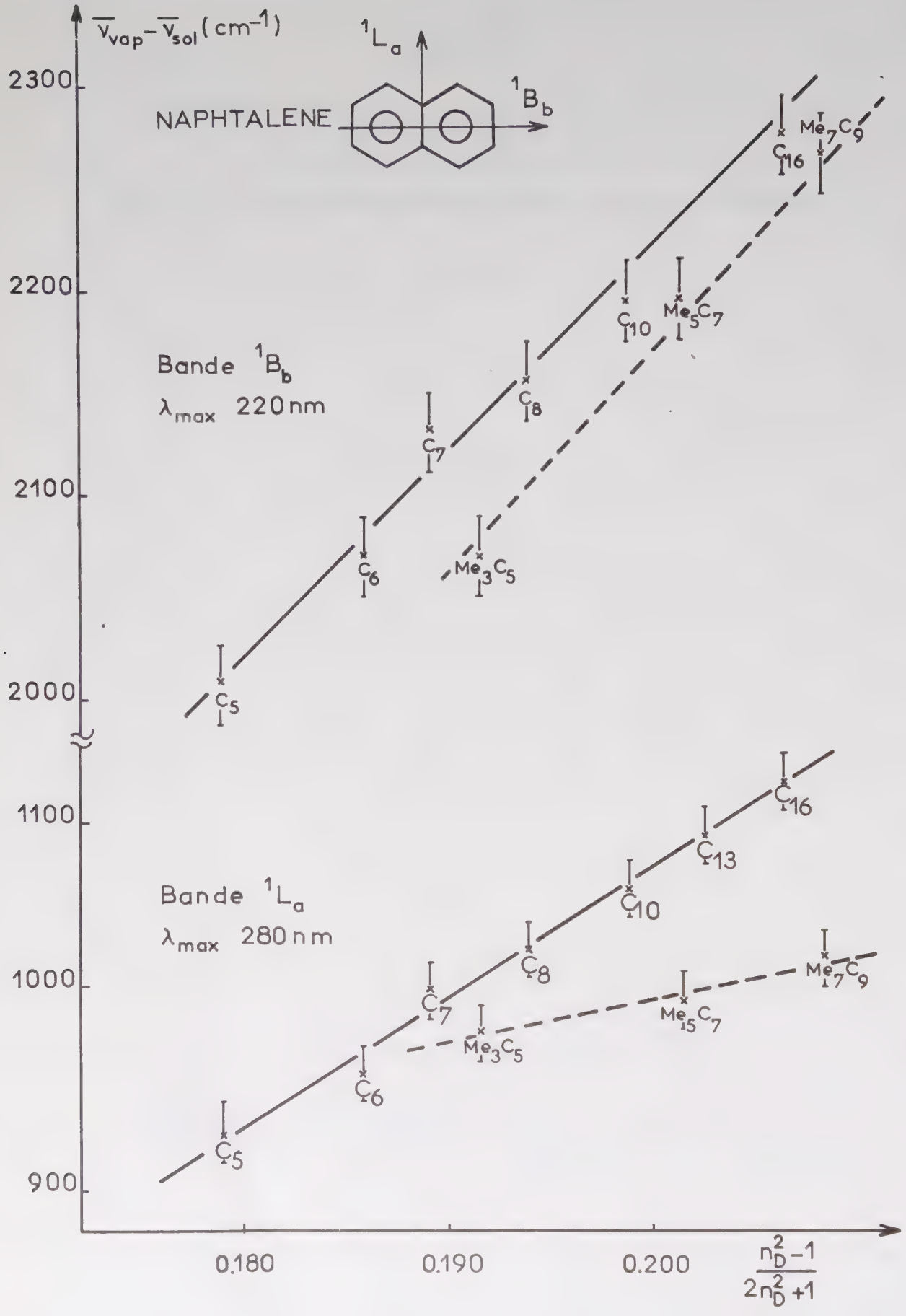

$\overline{\nu}_{vap} - \overline{\nu}_{sol}$ (cm^{-1})
2300
2200
2100
2000
1100
1000
900
NAPHTALENE
^1L_a
^1B_b
Bande ^1B_b
λ_{max} 220 nm
Bande ^1L_a
λ_{max} 280 nm
C_5
C_6
C_7
C_8
C_{10}
C_{16}
Me_3C_5
Me_5C_7
Me_7C_9
C_{13}
0.180
0.190
0.200
$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$

Figure I-1

Si on adopte le modèle d'ONSAGER, l'expression (1) peut être exprimée sous la forme bien connue :

$$\overline{\Delta\nu} = D \frac{2(n^2 - 1)}{a^3(2n^2 + 1)} \qquad (2)$$

où : $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ est le paramètre de BAYLISS (1) déjà vu dans la première partie

a est le rayon de la cavité d'ONSAGER.

Le coefficient D, d'une façon générale, a été exprimé différemment selon les auteurs mais toujours sous une forme semblable au contenu de la parenthèse de l'équation (1) (41) (42). La formule (2) est identique à celle que nous avons utilisée dans la première partie. Ces expressions font apparaître que les déplacements relatifs aux bandes d'absorption d'un chromophore non polaire seront essentiellement fonction de la polarisabilité moyenne, isotrope du solvant (ou, ce qui revient au même, à son indice de réfraction), et à la force oscillatrice et à l'énergie de la transition électronique du soluté. C'est ce que nous avons vérifié dans le cas d'un certain nombre de carbures aromatiques polynucléaires en solution dans les alcanes. Pour chacun d'eux ont été étudiés les déplacements des bandes ^1L_a et des bandes ^1B_b. Ces bandes, de par leurs intensités très différentes et leur polarisation à 90° l'une de l'autre (138) (139) constituent des éléments intéressants se prêtant bien à l'étude des forces de dispersion se manifestant entre le soluté aromatique et les molécules d'alcanes.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les figures I-1 à I-7 illustrent les résultats obtenus, L'examen de ces figures fait apparaître les résultats suivants :

a) Les déplacements des bandes d'absorption, pour des solutions dans les alcanes normaux, varient linéairement avec la fonction $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ soit donc avec la polarisabilité moyenne isotrope du solvant, en accord avec les relations (1) (2).

b) Si on examine le cas des alcanes ramifiés, on remarque :

- Un alcane ramifié induit un déplacement plus faible qu'un alcane normal comportant un nombre d'atomes de carbone identique.

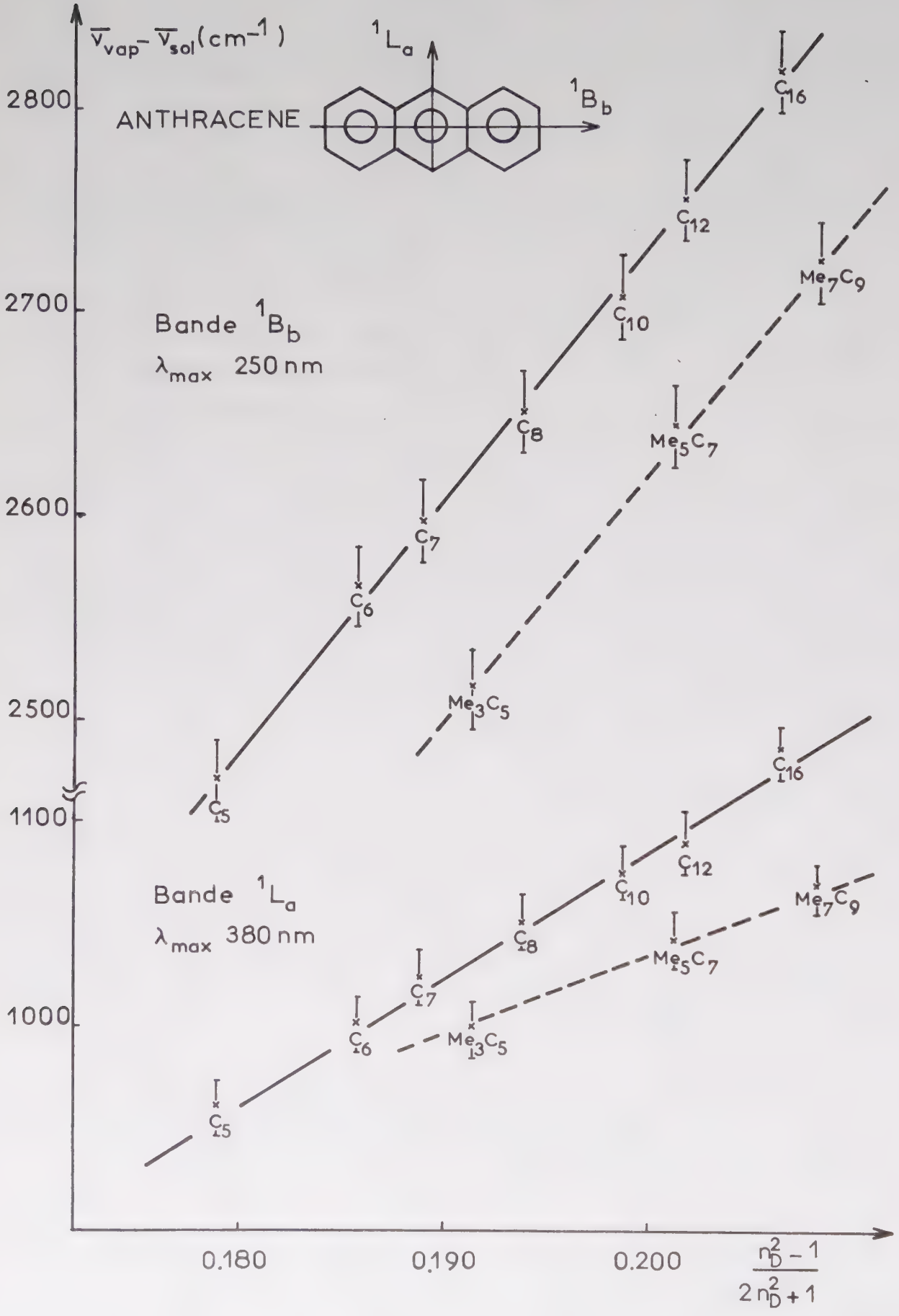

$\overline{\nu}_{vap} - \overline{\nu}_{sol}(cm^{-1})$
ANTHRACENE
^1L_a
^1B_b
2800
2700
2600
2500
1100
1000
Bande ^1B_b
λ_{max} 250 nm
Bande ^1L_a
λ_{max} 380 nm
C_5
C_6
C_7
C_8
C_{10}
C_{12}
C_{16}
Me_3C_5
Me_5C_7
Me_7C_9
0.180
0.190
0.200
$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$

Figure I - 2

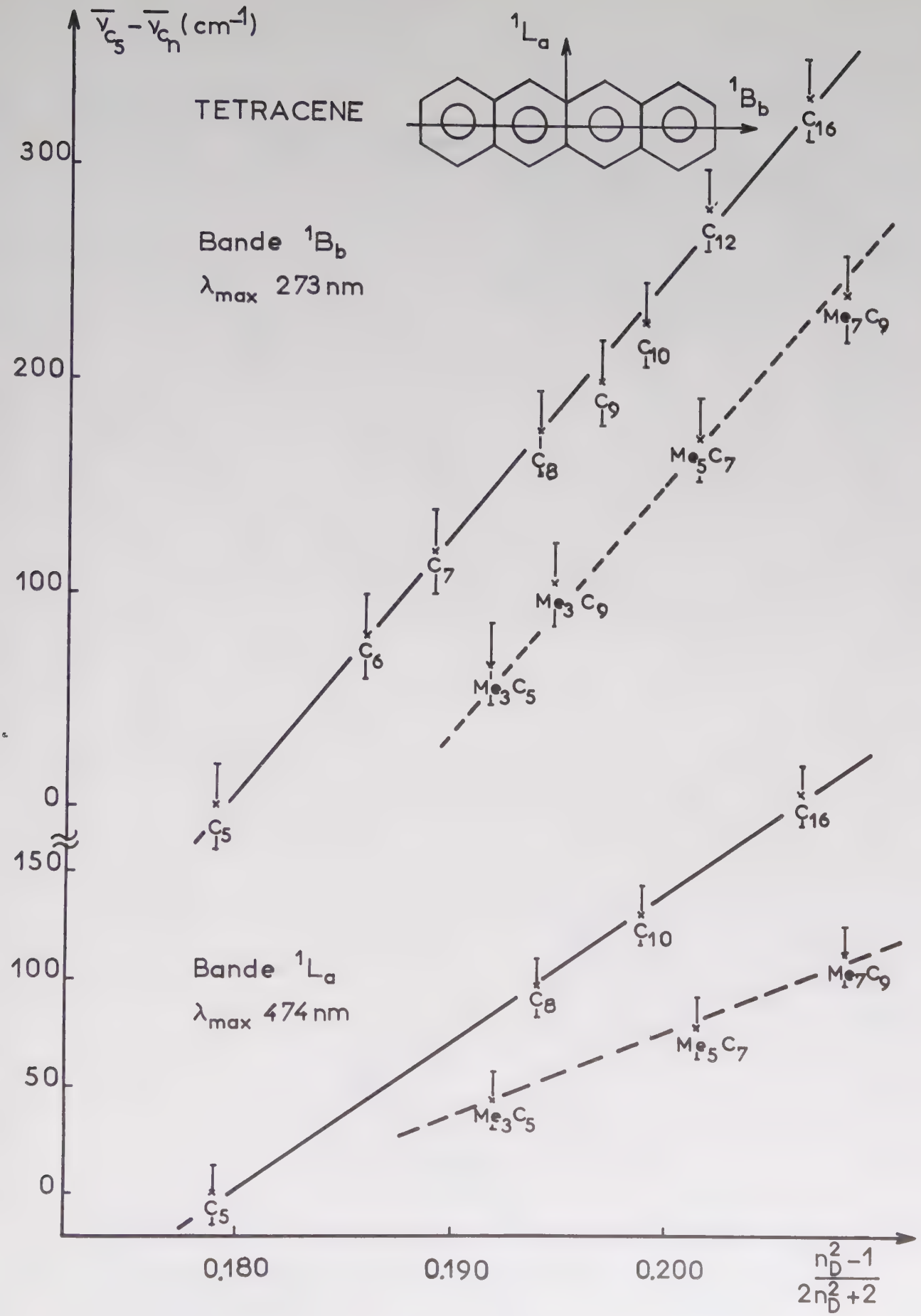

$\overline{\nu}_{C_5} - \overline{\nu}_{C_n}$ (cm^{-1})
TETRACENE
^1L_a
^1B_b
Bande ^1B_b
λ_{max} 273 nm
Bande ^1L_a
λ_{max} 474 nm
300
200
100
0
150
100
50
0
C_5
C_6
C_7
C_8
C_9
C_{10}
C_{12}
C_{16}
Me_3C_5
Me_3C_9
Me_5C_7
Me_7C_9
0.180
0.190
0.200
$\frac{n_D^2-1}{2n_D^2+2}$

Figure I-3

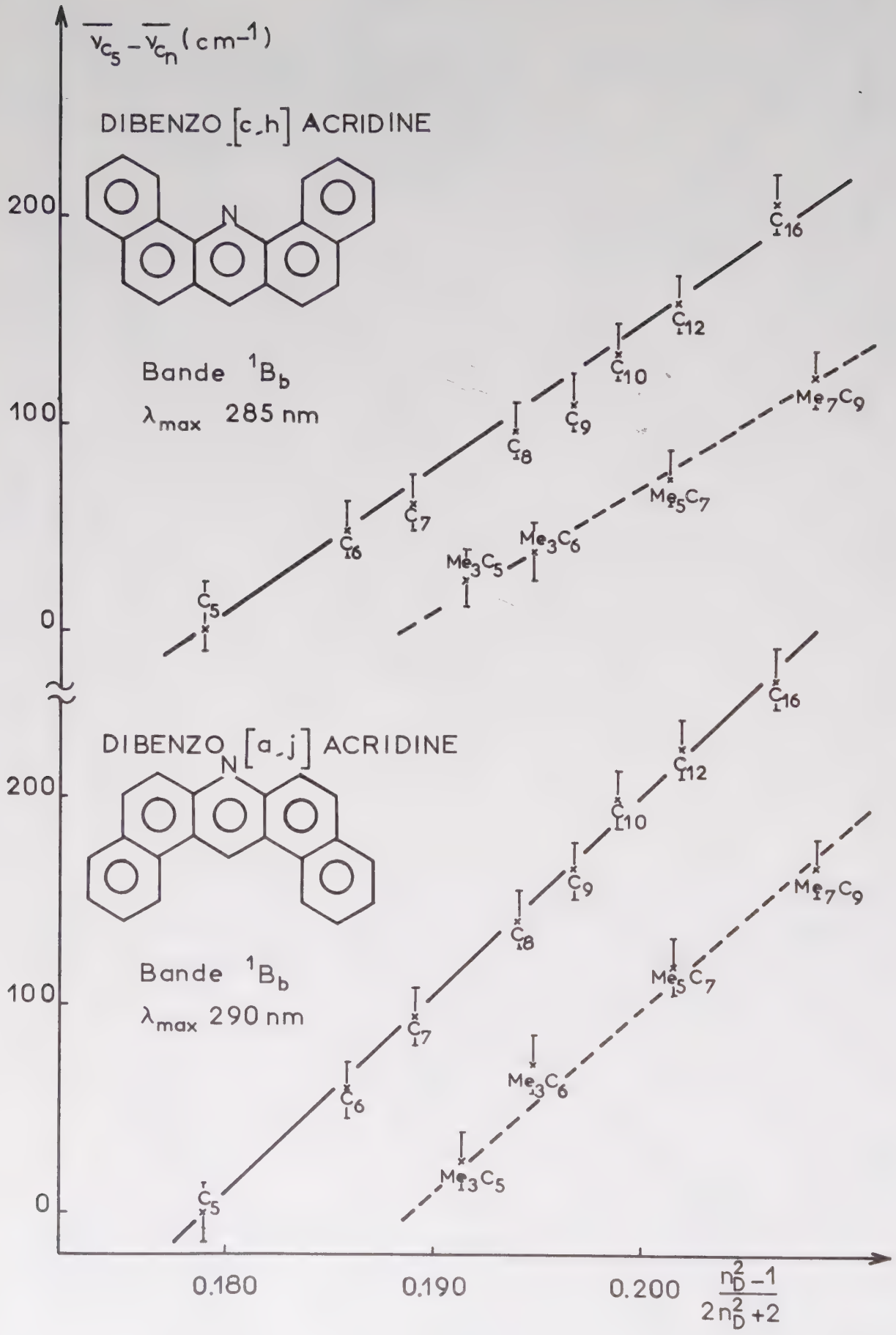

$\overline{\nu}_{C_5} - \overline{\nu}_{C_n}$ (cm^{-1})
DIBENZO [c,h] ACRIDINE
N
Bande ^1B_b
λ_{max} 285 nm
200
100
0
C_5
C_6
C_7
C_8
C_9
C_{10}
C_{12}
C_{16}
Me_3C_5
Me_3C_6
Me_5C_7
Me_7C_9
DIBENZO [a,j] ACRIDINE
N
Bande ^1B_b
λ_{max} 290 nm
200
100
0
C_5
C_6
C_7
C_8
C_9
C_{10}
C_{12}
C_{16}
Me_3C_5
Me_3C_6
Me_5C_7
Me_7C_9
0.180
0.190
0.200
$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 2}$

Figure I-4

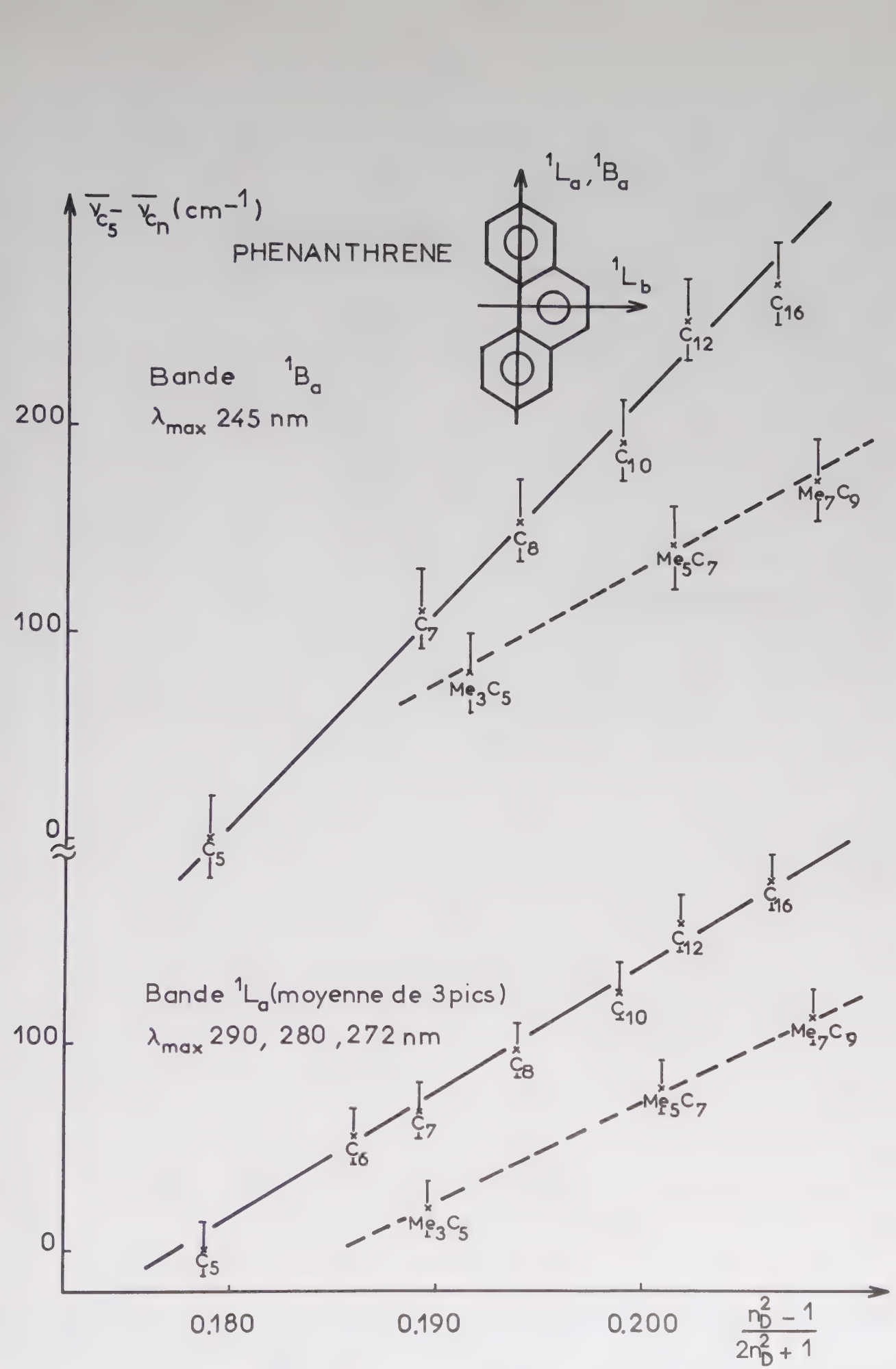

$\overline{\nu}_{C_5} - \overline{\nu}_{C_n}$ (cm^{-1})
PHENANTHRENE
^1L_a, ^1B_a
^1L_b
Bande ^1B_a
λ_{max} 245 nm
200
100
0
C_5
C_7
C_8
C_{10}
C_{12}
C_{16}
Me_3C_5
Me_5C_7
Me_7C_9
Bande ^1L_a (moyenne de 3 pics)
λ_{max} 290, 280, 272 nm
100
0
C_5
C_6
C_7
C_8
C_{10}
C_{12}
C_{16}
Me_3C_5
Me_5C_7
Me_7C_9
0.180
0.190
0.200
$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$

Figure I - 5

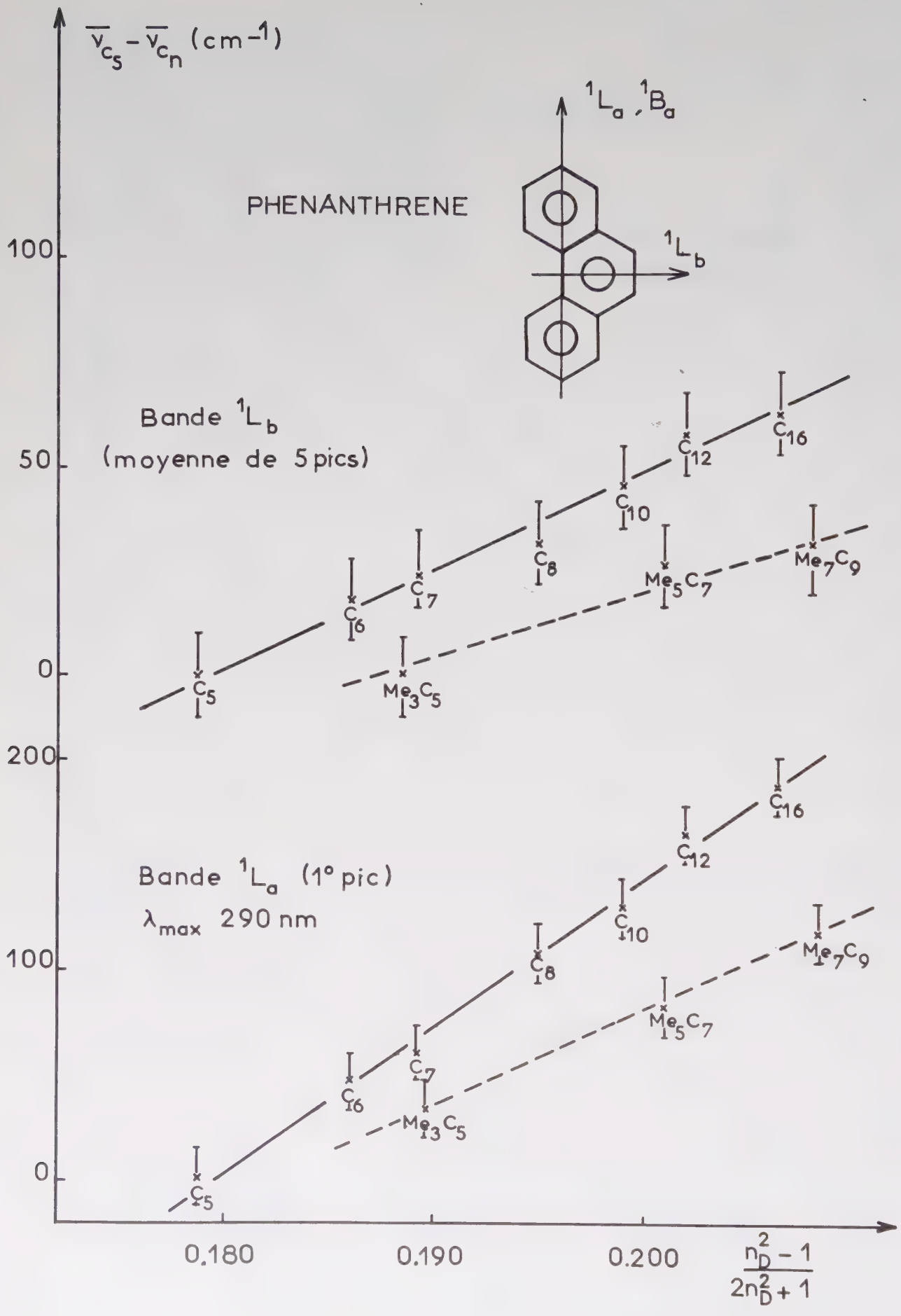
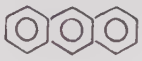
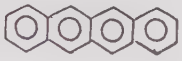
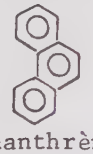
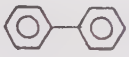
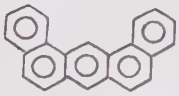
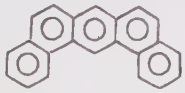
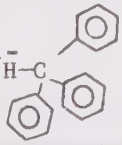

$\overline{\nu}_{c_s} - \overline{\nu}_{c_n}$ (cm^{-1})
^1L_a , ^1B_a
PHENANTHRENE
^1L_b
Bande ^1L_b
(moyenne de 5 pics)
100
50
0
200
100
0
C_5
C_6
C_7
C_8
C_{10}
C_{12}
C_{16}
Me_3C_5
Me_5C_7
Me_7C_9
Bande ^1L_a (1° pic)
λ_{max} 290 nm
0.180
0.190
0.200
$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$

Figure I-6

Soluté	$\Delta\bar{\nu}_{C_5} - \Delta\bar{\nu}_{C_{16}}$ (cm^{-1})*		$\Delta\bar{\nu}_{C_8} - \Delta\bar{\nu}_{Me_3C_5}$ (cm^{-1})*		$\Delta\bar{\nu}_{C_{16}} - \Delta\bar{\nu}_{Me_7C_9}$ (cm^{-1})*	
^1L_a ↑ → ^1B_b	^1L_a	^1B_b	^1L_a	^1B_b	^1L_a	^1B_b
Benzène	57		20		30	
Naphtalène	176	287	42	80	85	10
 Anthracène	176	346	52	130	67	94
 Tétracène	187	335	53	108	75	95
 Phénanthrène	179	270	76	74	66	95
 Diphényle	392		200		195	
 Dibenzo(c,h) acridine	137	230	44	76	82	103
 Dibenzo(a,j) acridine	178	256	68	116	70	92
Triphényl-méthane 	40		0		0	

* L'erreur standard associée à chacune de ces valeurs varie entre ± 15 et ± 30 cm^{-1} selon l'énergie et la finesse des bandes mesurées.

TABLEAU I-1

- Les alcanes ramifiés Me_3C_5, Me_5C_7, Me_7C_9, constituent une série homologue dans la mesure où ils comportent des méthyles distribués le long d'une chaîne principale. Aux erreurs d'expérience près, ils donnent des déplacements proportionnels au paramètre de BAYLISS.

c) Alors que les pentes des droites relatives, d'une part aux alcanes normaux et, d'autre part, aux alcanes ramifiés décrits ci-dessus, sont les mêmes pour les bandes ^1B_b ; elles sont différentes les unes des autres dans le cas de ^1L_a. Ceci s'observe seulement pour les carbures acéniques (naphtalène, anthracène, tétracène). Dans le cas du phénanthrène et des dibenzo-acridines (fig. I-4, I-5, I-6), cet effet ne semble pas marqué, du moins à la précision de nos mesures (Tableau I-1).

III - INTERPRETATION

La polarisabilité moyenne, isotrope d'un alcane (ou son indice de réfraction) est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone que comporte la molécule. C'est ce qui permet d'expliquer l'accord qualitatif obtenu avec les relations (1) et (2) dans le cas des alcanes normaux. En fait, il est possible de trouver d'autres propriétés physiques proportionnelles à ce nombre et qui, par suite, peuvent être également corrélées avec les déplacements. La théorie de WEIGANG (90) prévoit, par exemple que les déplacements doivent être proportionnels à la densité de liaison du solvant. L'effet de la densité du solvant sur les déplacements spectraux avait déjà été observé par pressurisation de n-pentane (140). D'après le modèle de WEIGANG, le soluté est supposé entouré de liaisons C-C et C-H, disposées selon une certaine fonction de distribution radiale : g(r). En première approximation, WEIGANG suppose implicitement que le grand nombre possible de conformations de la chaîne d'alcane, à la température ordinaire, rend cette fonction pratiquement identique pour un alcane ramifié et pour un alcane normal, permettant d'envisager, quel que soit l'alcane, un environnement isotrope de liaison C-C et C-H.

Le modèle de WEIGANG, de la même façon que les relations (1) et (2), rend bien compte des déplacements spectraux mesurés dans les alcanes normaux mais ne permet pas d'interpréter les déplacements plus

faibles observés pour les solutions dans les alcanes ramifiés. Nos résultats suggèrent que la fonction g(r) est différente pour un alcane ramifié de celle d'un alcane normal. La difficulté est, bien sûr, d'expliciter cette fonction.

Il est connu, depuis longtemps, que les propriétés physiques des alcanes sont étroitement liées à leur configuration moléculaire (141). Tenant compte de ces observations, WEIGANG a tenté (90) d'interpréter les déplacements plus faibles observés avec les alcanes ramifiés en faisant intervenir un certain nombre de paramètres structuraux et, en particulier, ceux proposés par PLATT en 1949 (142), parmi lesquels figure notamment le nombre de WIENER. Ce nombre est la somme du nombre de liaisons entre chaque paire d'atomes de carbone et a été interprété par GREENSHIELD et ROSSINI (143) comme étant une mesure de l'extension linéaire de la molécule et un indice qualitatif caractérisant la fonction g(r). Ces paramètres, bien que rendant assez bien compte des propriétés physiques des alcanes (142), se sont révélés insuffisants en ce qui concerne les déplacements spectraux. Il semblerait que, en plus de la structure moléculaire de l'alcane, il soit nécessaire de tenir compte de la structure particulière du liquide. C'est sur cette particularité que nous avons basé notre raisonnement.

Dès 1928, STEWART (143) et plus tard WARREN (144) ont mis en évidence, par diffraction des rayons X, dans la phase liquide, des concentrations de matière (maximum des fonctions g(r)) à des distances plus faibles dans les alcanes normaux que pour les alcanes ramifiés. Plus récemment, BOTHOREL et Coll., exploitant ces résultats et ceux issus d'une étude par diffusion Rayleigh dépolarisée (D.R.D.) (145) (146), ont démontré l'existence d'un ordre à courte distance entre les segments d'alcanes normaux. Ces zones ordonnées correspondraient à un empilement des molécules dans lesquelles des portions importantes de chaînes trans d'alcanes (chaînes Z) seraient parallèles entre elles. Cette configuration particulière serait liée directement aux interactions de dispersion (forces de LONDON) qui, très sensibles à la distance, seraient davantage favorisées et donc plus importantes dans les alcanes normaux que dans les alcanes ramifiés pour lesquels une telle structure est défavorisée par leur forme sensiblement globulaire.

La question que nous nous sommes posée était de savoir s'il est possible d'interpréter les déplacements spectraux systématiquement

plus faibles dans le cas des solutions dans un alcane ramifié que dans celui des solutions dans un alcane normal, en faisant intervenir la différence de structure de l'état liquide de ces deux types d'alcanes. En d'autres termes, en faisant jouer, au plan aromatique constitué par les électrons π du soluté, un rôle similaire, au point de vue interaction, à celui d'une chaîne trans d'alcane, on peut se demander si des corrélations d'orientation n'existent pas entre les molécules de naphtalène par exemple et les séquences étendues (chaînes Z) des chaînes d'alcanes normaux.

De telles corrélations d'orientation ont effectivement été mises en évidence par SUCH, CLEMENT et BOTHOREL (3) (4) après que ces auteurs aient constaté que l'anisotropie optique du benzène (γ^2 apparent) avait des valeurs différentes lorsqu'on passait d'une solution dans un alcane à un autre plus long et systématiquement plus faible pour les alcanes ramifiés que pour les alcanes normaux. Il est par suite probable que les effets de solvant sur les déplacements des bandes d'absorption, observés dans les alcanes ramifiés et les alcanes normaux puissent être attribués aux mêmes causes. Des corrélations d'orientation rendent en effet inapplicables les formules (1) et (2) qui tiennent essentiellement compte de la partie isotrope de la polarisabilité. Dans le cas d'un alcane normal, dont la chaîne peut présenter des séquences Z, la position d'interaction la plus stable est obtenue lorsque l'axe longitudinal de l'alcane (qui correspond à l'axe d'allongement et qui possède la composante de la polarisabilité la plus grande) est parallèle au plan du motif aromatique. Nous avancerons alors l'hypothèse que chaque molécule de soluté, en solution dans un alcane normal, se trouve dans une cage constituée de molécules présentant de larges portions de chaînes Z parallèles entre elles et parallèles au plan aromatique. Cette configuration est évidemment "moyennisée" par l'agitation thermique selon la répartition de BOLZMAN. Dans les solutions d'alcanes ramifiés, les molécules de solvants sont plus compactes que celles des alcanes normaux. Par suite, les axes de plus grande polarisabilité des molécules formant la cage sont plus loin de la molécule de soluté que dans le cas précédent et moins aptes du fait de l'absence de structuration du liquide à favoriser des corrélations d'orientation.

L'énergie d'interaction est alors plus faible et l'effet de solvant, sur les déplacements spectraux, moins important pour un alcane ramifié que pour un alcane normal, comportant le même nombre d'atomes de carbone.

Dans le cas des carbures acéniques, le fait que l'on n'obtienne pas tout à fait le même type de variations entre alcanes ramifiés et alcanes normaux (fig. I-1 à I-4), selon que l'on étudie les déplacements des bandes ^1L_a ou ^1B_b, constitue un indice supplémentaire en faveur de l'existence de ces corrélations. A ces bandes correspondent en effet des oscillateurs associés à des moments de transition polarisée respectivement selon le grand axe et le petit axe moléculaire (138) (139). Il semblerait que, de cette observation, on puisse déduire que les molécules d'alcanes normaux (ou les portions de chaînes Z) sont, non seulement orientées dans le plan moléculaire, mais que, en outre, une orientation particulière, probablement parallèle au grand axe moléculaire, existe. Cependant, seuls, ces résultats ne permettent pas de conclure et, à ce stade, d'autres expériences sont nécessaires.

Remarques :

a) Cas du triphényl-méthane

Un résultat négatif, qui va dans le sens des hypothèses faites plus haut, est donné par le triphényl méthane. Ce composé, dissous dans un alcane normal ou ramifié, ne subit pratiquement pas de déplacements spectraux alors que, pour le benzène moléculaire, bien que faible, un effet de solvant sur la première bande d'absorption est cependant mesurable (tableau I-1).

Ce résultat est attendu du fait de la géométrie du triphényl méthane qui ne permet pas de corrélation d'orientation même avec les alcanes normaux. Les noyaux phènes sont disposés comme les pales d'une hélice, se recouvrant partiellement (147) et ainsi empêchent l'approche, à courte distance, des séquences Z des alcanes normaux. C'est pour les mêmes raisons que, pour ce composé, aucune corrélation n'est trouvée par mesure de la diffusion Rayleigh dépolarisée (3) (4).

b) On a, depuis longtemps, tenté de relier certaines des propriétés physiques d'une molécule à son activité cancérogène (148) (149) (150). Pour notre part, nous avons examiné le comportement des bandes d'absorption de la dibenzo (a,j) acridine et de la dibenzo (c,h) acridine. Bien que la seconde soit très cancérogène par rapport à la première, aucune différence notable n'apparaît (fig. I-6) dans les déplacements respectifs de leurs bandes d'absorption dans les alcanes.

IV - ESTIMATION THEORIQUE DES ENERGIES D'INTERACTIONS DE VAN DER WAALS ENTRE LE NAPHTALENE ET LES CARBURES ALIPHATIQUES

1°) Approches théoriques

Le calcul théorique des énergies d'interactions dues aux forces de dispersion, tel qu'il a été, par exemple, développé par LONDON (32), fait intervenir l'interaction entre oscillateurs localisés sur chacune des molécules. La complexité de ces calculs a conduit les théoriciens à expliciter les oscillateurs en terme de polarisabilité statique, ce qui évidemment, comme nous l'avons vu, entraîne la perte d'un certain nombre d'informations dont la plus importante est, pour les molécules non totalement symétriques, l'anisotropie optique.

Actuellement, depuis les travaux de LONDON (32) (10), de grands progrès ont été réalisés. Le premier, LONDON (10), a tenté, dans le calcul des interactions de LONDON, de tenir compte du fait que les forces intermoléculaires ne s'appliquent pas au centre de gravité des masses de chacune des molécules, mais en des points dont la position dépend de la distribution des charges électroniques (155). A la suite de ces travaux, différentes méthodes de calcul ont été développées. Nous citerons en particulier les travaux de GALATRY et Coll., qui ont proposé une méthode variationnelle du calcul des interactions entre des molécules de gaz rares et d'hydracides (152) (153) (154).

L'application de cette méthode à des molécules plus grosses n'a, à notre connaissance, pas encore été développée. Une autre méthode, basée sur la théorie des perturbations, a été proposée à la suite des travaux de LONGUET-HIGGINS (11) par REIN, CLAVERIE et POLLAK (35) (47). Elle a été appliquée par ces auteurs au calcul des interactions entre les bases puriques et pyrimidiques (47) et, plus récemment, au calcul des énergies de vaporisation (156) et de dissolution (157) par HURON et CLAVERIE d'une part et au calcul de la contribution des forces de dispersion dans l'énergie de stabilisation des complexes par transfert de charge par MANTIONE (120) (158) (159) d'autre part.

C'est cette méthode qui a été utilisée ici (en collaboration avec CLAVERIE, MANTIONE et DAUDEY). Elle nous a permis d'évaluer l'énergie d'interaction entre une molécule de naphtalène et une molécule d'alcane. Dans le choix des alcanes, nous nous sommes limités au

n-pentane, au n-octane et à ses isomères : l'isooctane et le 2-3-4 triméthylpentane.

2°) Principe de la méthode de calcul

La méthode de calcul des interactions de van der WAALS, utilisée dans ce travail, est celle développée et programmée par CLAVERIE et P. DAUDEY dans l'approximation dite "monopôle-polarisabilité de liaison" (47).

Dans cette méthode, les distributions de charge sont assimilées à une distribution de monopôles et les polarisabilités interviennent sous la forme d'une distribution de dipôles de transition, chacun d'eux étant caractéristique d'une liaison et localisé au centre de chaque liaison.

Dans cette approximation, l'énergie d'interaction comporte quatre termes :

a) L'énergie électrostatique, $E_{el.}$, entre les charges nettes ponctuelles portées par les atomes p de la molécule A et q de la molécule B. r_{pq} est la distance entre les atomes p et q

$$E_{el.} = \sum_{p(A)} \sum_{q(B)} \frac{Q_p Q_q}{r_{pq}}$$

b) L'énergie de polarisation, $E_{pol.}$, de chaque molécule par le champ créé par les charges atomiques de molécules voisines. Dans le cas de deux molécules A et B en interaction :

$$E_{pol.} = -\frac{1}{2} \sum_{n(B)} \vec{\mathcal{E}}_A \overline{\overline{b}}_n \vec{\mathcal{E}}_A - \frac{1}{2} \sum_{m(A)} \vec{\mathcal{E}}_B \overline{\overline{a}}_m \vec{\mathcal{E}}_B$$

Dans cette expression $\mathcal{E}_A$ ($_B$) est le champ électrique créé par l'ensemble des charges de la molécule A (B) au milieu de chaque liaison n (m) de la molécule B (A). $\overline{\overline{a}}_m$ et $\overline{\overline{b}}_n$ sont respectivement les tenseurs de polarisabilité de chaque liaison de A et B.

Par rapport au système d'axe local formé par l'axe de la liaison et les deux directions transversales, ce tenseur revêt la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} a_l & 0 & 0 \\ 0 & a_t & 0 \\ 0 & 0 & a_v \end{pmatrix}$$

où a_l, a_t, a_v sont les polarisabilités principales longitudinales, transversales et verticales de la liaison.

c) l'énergie de dispersion, $E_{disp.}$, s'exprime sous la forme :

$$E_{disp.} = -\frac{1}{4}\frac{\bar{U}_A\,\bar{U}_B}{\bar{U}_A + \bar{U}_B}\sum_{m(A)}\sum_{n(B)}\frac{1}{r_{mn}^6}T_r\left[\bar{\bar{T}}\,\bar{\bar{a}}_m\,\bar{\bar{T}}\,\bar{\bar{b}}_n\right]$$

où r_{mn} est la distance entre les milieux des liaisons, $\bar{\bar{T}}$ est le tenseur :

$$3\frac{\vec{r}\wedge\vec{r}}{r^2} - \bar{\bar{1}}$$

$\bar{U}_A$ et $\bar{U}_B$ sont les énergies moyennes d'excitation que nous avons rencontrées. Elles sont couramment assimilées au premier potentiel d'ionisation, bien que de nombreux auteurs pensent que cette approximation tend à les sous-estimer (120).

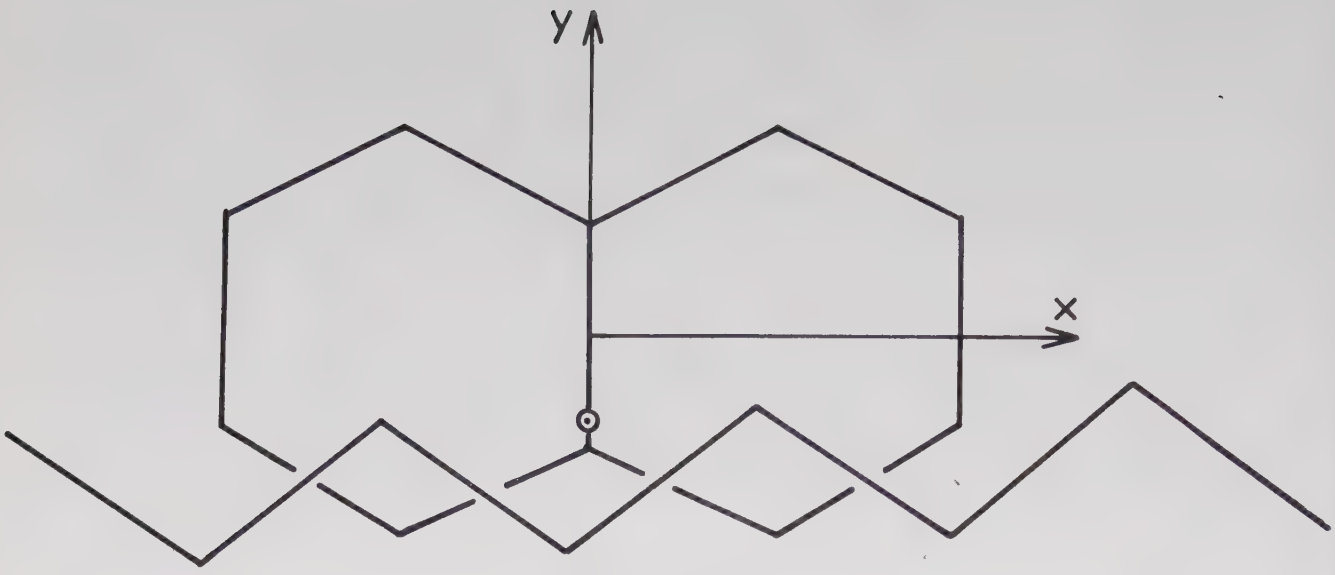
d) Les termes de répulsion. Aux termes $E_{el.}$, $E_{pol.}$, $E_{disp.}$, qui constituent ce que l'on appelle les interactions à grandes distances et qui sont attractifs, il convient d'ajouter un terme de répulsion tenant compte des interactions à courtes distances. Ces interactions varient exponentiellement avec les distances intermoléculaires et aux distances intermoléculaires moyennes, il est nécessaire de les faire intervenir puisqu'elles assurent l'existence d'un minimum dans les courbes de potentiel.

Elles tirent leur origine principalement des termes de recouvrement et d'échanges, c'est-à-dire de la répulsion (principe de PAULI) et de la délocalisation des électrons des molécules en interaction (160).

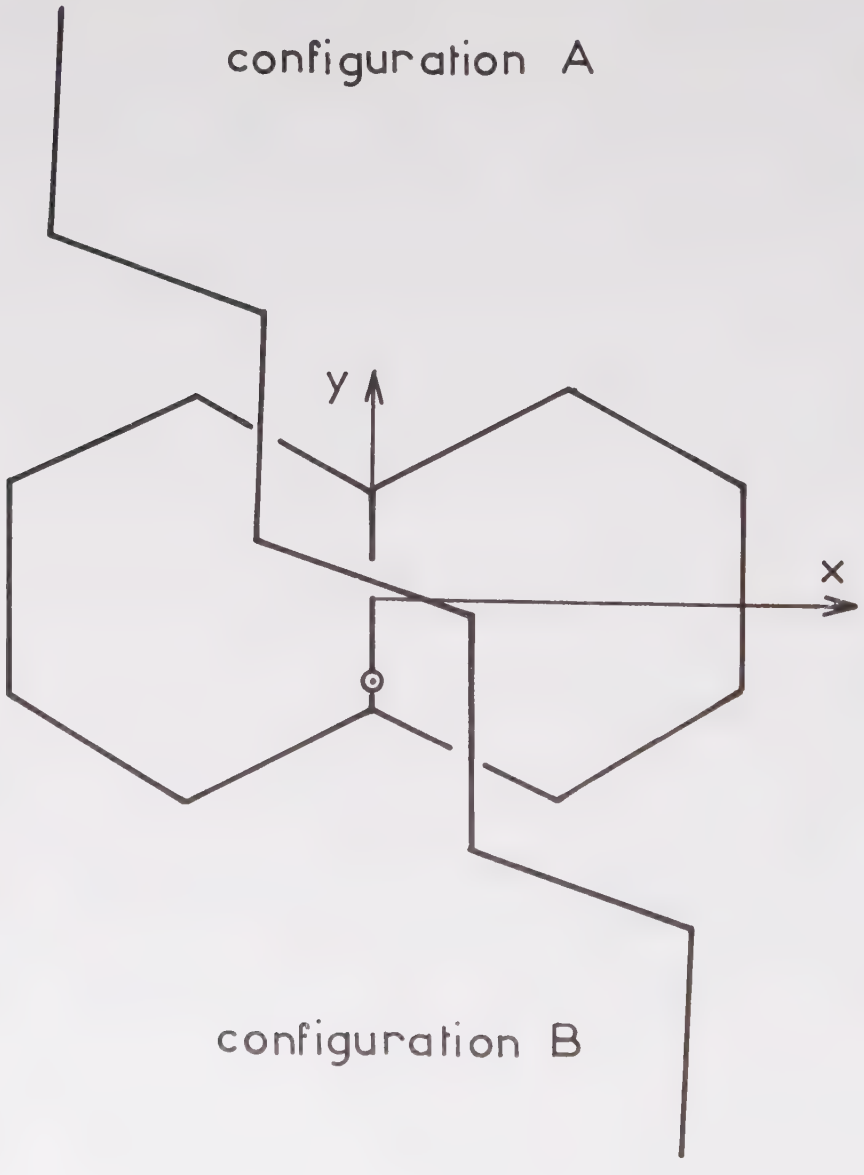
Ces termes ne peuvent être calculés à partir des orbitales moléculaires que pour de petits systèmes. Pour des systèmes comportant un grand nombre d'atomes de carbone, ils sont calculés par des procédés semi-empiriques.

La formulation adoptée par CLAVERIE et Coll. est inspirée de celle proposée par KITAYGORODSKY (161), dans laquelle, pour des raisons de commodité, les distances d'équilibre ont été remplacées par les sommes des rayons atomiques donnés dans les tables de PAULING (120).

$$E_{rep.} = C_1 \sum_{p(A)}\sum_{q(B)} \exp.\left(-\alpha\frac{r_{pq}}{r_p + r_q}\right)$$



configuration A



configuration B

Figure I-7

C_1 et α sont des paramètres choisis de façon à reproduire les valeurs numériques obtenues à partir de l'expression originelle donnée par KITAYGORTSKY (161).

Les charges atomiques Q_p et Q_q (charges σ et π) sont déterminées par une méthode itérative de HÜCKEL (156).

Les polarisabilités des liaisons sont celles données par LE FEVRE (169).

3°) Resultats

La recherche, pour chaque couple, de molécules de la configuration donnant l'énergie d'interaction maximum (en valeur absolue), est réalisée par un ensemble de rotations translations des deux molécules l'une par rapport à l'autre.

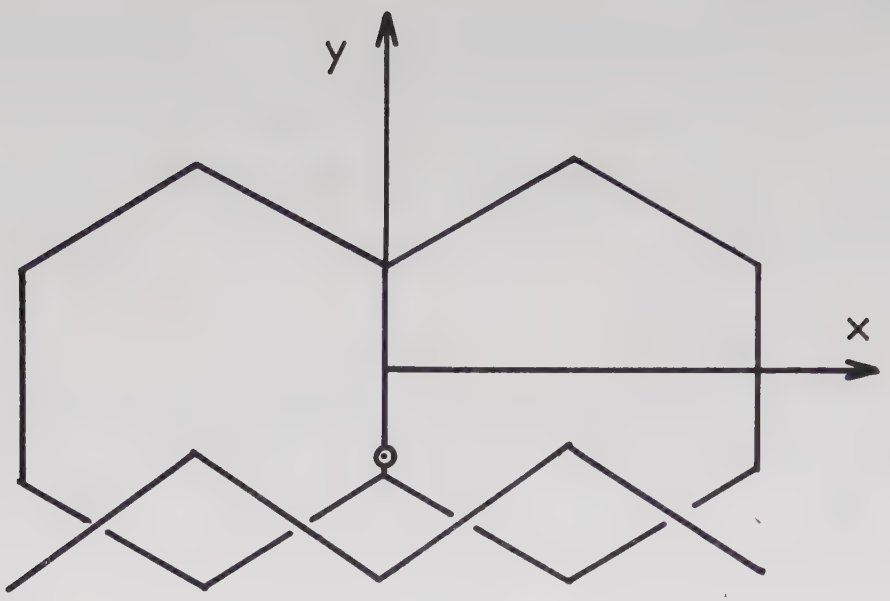
Dans le cas de l'interaction du naphtalène avec le n-pentane et le n-octane dans leur configuration trans, l'énergie d'équilibre est obtenue lorsque le plan aromatique est parallèle au plan de la chaîne Z de l'alcane. La distance entre les plans est alors de 3,6 Å.

Des calculs, réalisés pour différentes configurations du squelette carboné du pentane, confirment que c'est la forme trans qui conduit à l'interaction maximale.

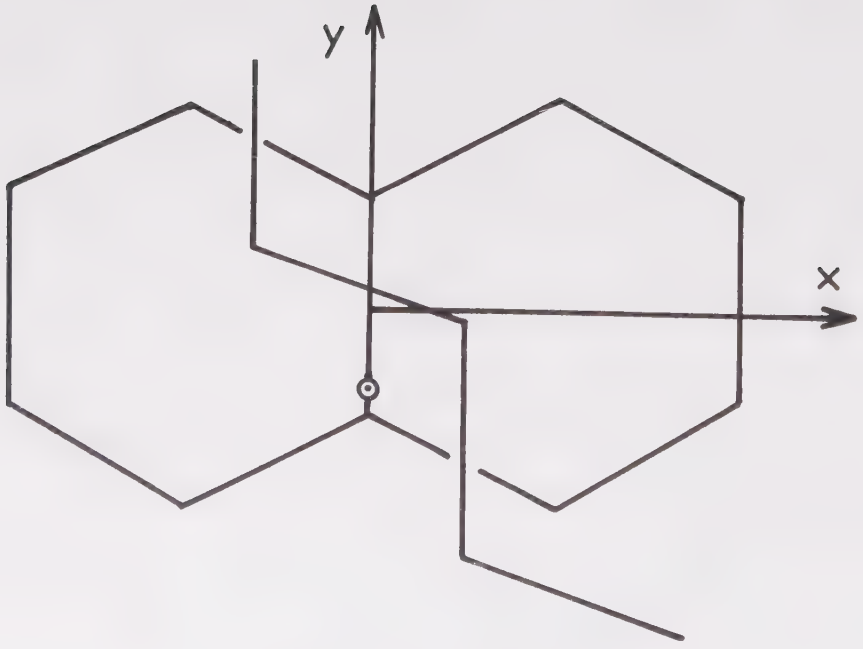
Le déplacement de la chaîne d'alcane, parallèlement au plan aromatique, conduit à la mise en évidence de deux puits de potentiel principaux correspondant respectivement aux configurations A et B (fig. I-7) dont la plus stable, dans le cas du n-octane, est caractérisée par le grand axe de la chaîne trans de l'alcane parallèle au grand axe de la molécule de naphtalène. Dans le cas du n-pentane, on retrouve ces deux configurations (fig. I-8) mais, contrairement au n-octane, c'est la configuration B qui est la plus stable ; la différence d'énergie entre ces deux configurations apparaît cependant très faible.

Le passage, de la configuration A à la configuration B, peut être effectué par une rotation de la chaîne trans autour d'un axe $\overrightarrow{Oz}$ indiqué dans les figures I-7 et I-8.

La figure I-9 illustre les variations de l'énergie totale d'interaction accompagnant cette rotation.

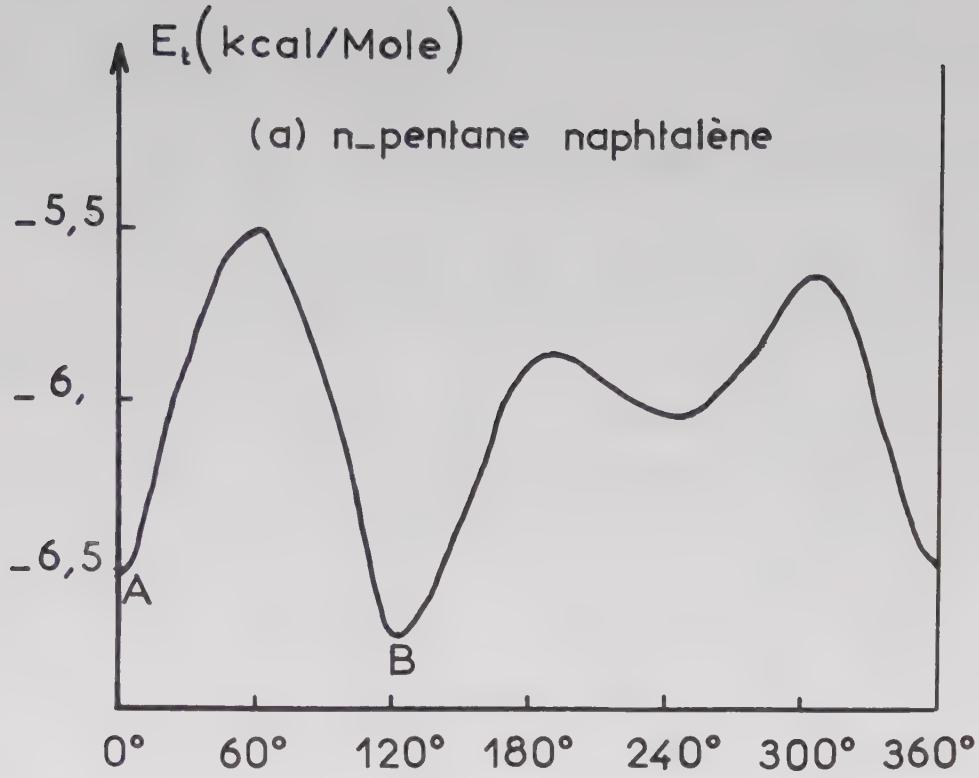


configuration A



configuration B

Figure I-8



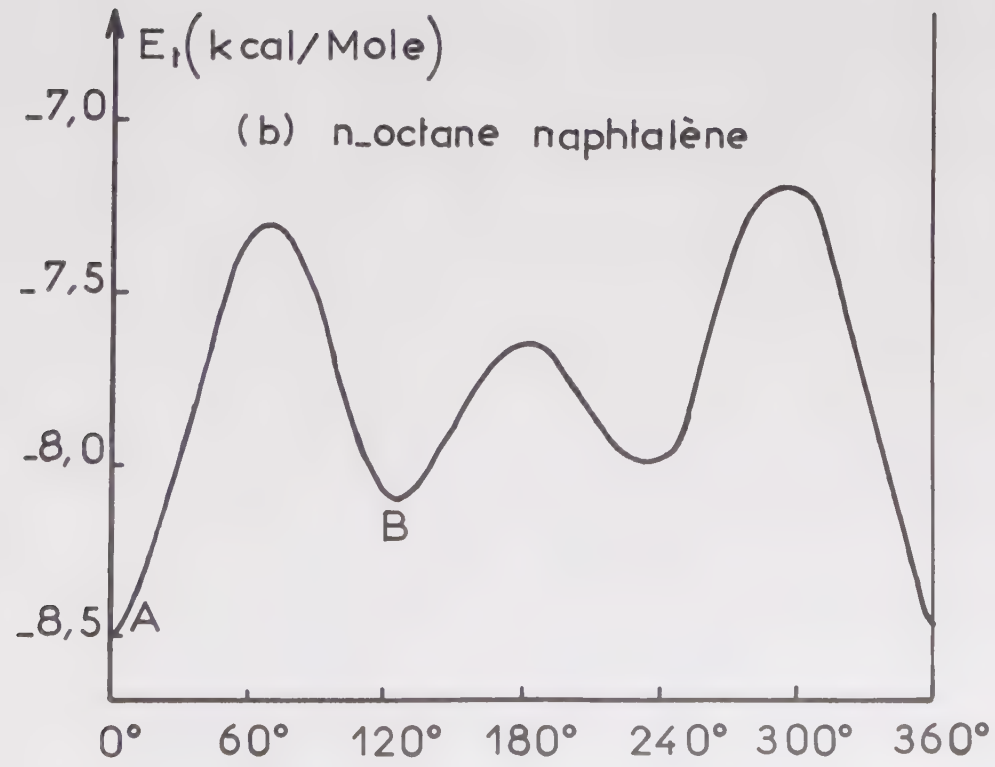


Fig. I-9 : Variation de l'énergie d'interaction du n-pentane (a) et du n-nonane (b) avec le naphtalène en fonction de la rotation de la chaîne trans au-dessus du plan du noyau aromatique.

Alcanes		$E_{el.}$ (kcal./Mole)	$E_{pol.}$ (kcal./Mole)	$E_{disp.}$ (kcal./Mole)	$E_{rép.}$ (kcal./Mole)	E_{totale} (kcal./Mole)	Distance entre les plans (Å)
n-octane	A	+ 0,058	- 0,054	- 14,157	+ 5,671	- 8,483	3,6 Å
	B	+ 0,057	- 0,052	- 13,198	+ 5,078	- 8,115	3,6 Å
n-pentane	A	+ 0,053	- 0,043	- 11,062	+ 4,528	- 6,524	3,6 Å
	B	+ 0,037	- 0,001	- 11,411	+ 4,661	- 6,713	3,6 Å
Triméthyl-2,2,3 pentane		+ 0,012	- 0,048	- 11,773	+ 4,854	- 6,955	4,20 Å
Triméthyl-2,3,4 pentane		+ 0,007	- 0,049	- 12,069	+ 4,956	- 7,156	4,29 Å

Tableau I-2

Dans le tableau I-2, nous avons rassemblé les valeurs des contributions des divers types d'interactions et les énergies totales correspondantes, relatives aux couples naphtalène-alcanes considérés.

Les résultats de ce calcul corroborent les observations expérimentales précédemment décrites.

a) L'énergie d'interaction est plus grande en valeur absolue pour le n-octane que pour le n-pentane.

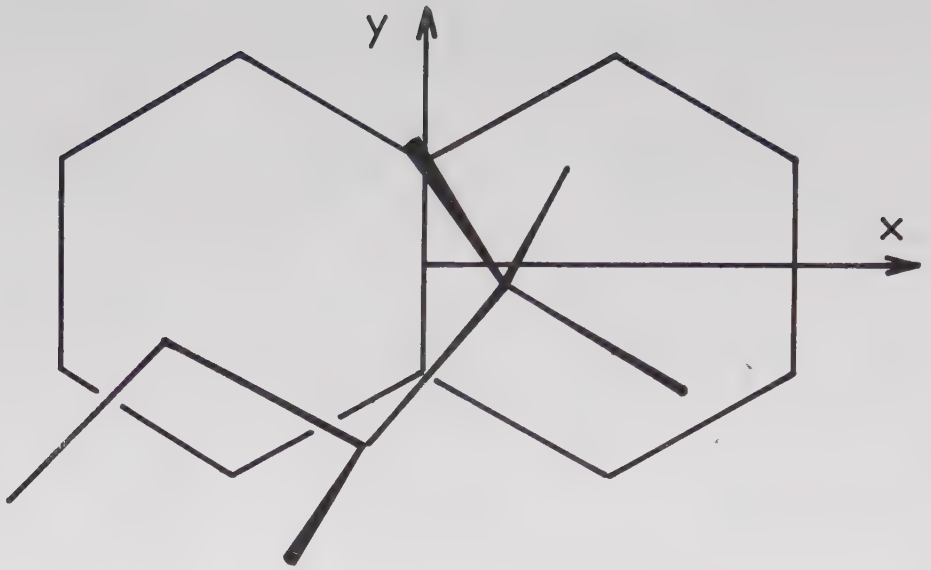
b) La configuration la plus stable est obtenue lorsque la chaîne trans de la molécule d'alcane est parallèle au grand axe du motif aromatique.

Le n-pentane semble se comporter cependant différemment. Nous avons obtenu deux puits de potentiel principaux d'énergie presque identique. Cette observation est conforme aux résultats de SUCH (4) qui a remarqué que l'anisotropie optique du benzène en solution dans le n-pentane, contrairement à celle mesurée dans les alcanes plus longs, est pratiquement la même que celles mesurées dans les alcanes ramifiés à faible nombre d'atomes de carbone et dans les alcanes cycliques. Il semblerait donc que soit confirmée l'absence de corrélation d'orientation dans le n-pentane, due probablement à l'insuffisance de la longueur de la chaîne carbonée.

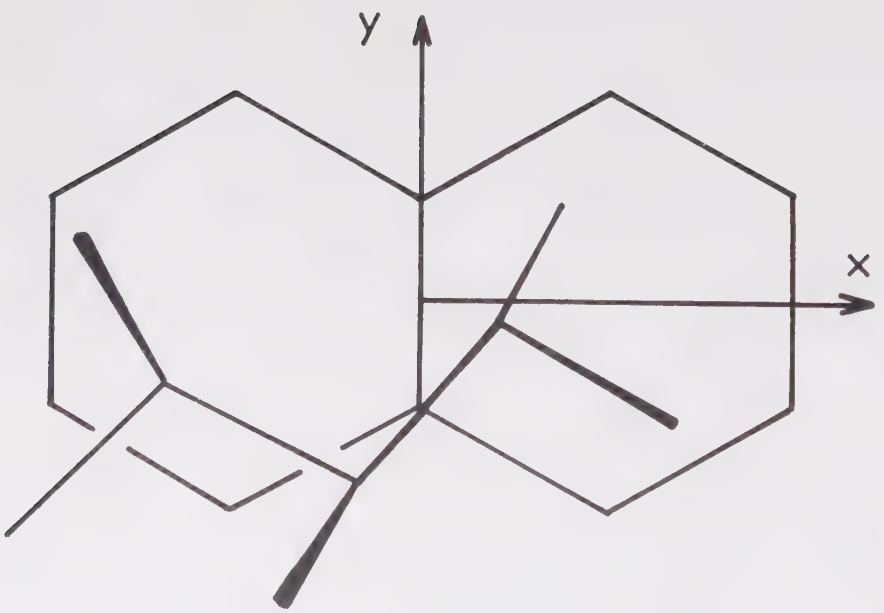
c) L'énergie d'interaction est plus grande en valeur absolue pour un alcane normal que pour un alcane ramifié comportant un même nombre d'atomes de carbone.

L'énergie calculée pour le triméthyl-2,2,3 pentane (isooctane) et le triméthyl-2,3,4 pentane (dans leur configuration la plus allongée) est très proche de celle calculée pour le n-pentane. Elle est légèrement plus grande (en valeur absolue) pour le dernier. Ce résultat est en accord avec ce que l'on pouvait prévoir en considérant que la distribution des trois méthyles en position 2,3,4 permet une meilleure approche de la chaîne en C_5 dans sa configuration trans.

La figure I-10 illustre la position respective de ces deux molécules par rapport au motif aromatique. Les puits de potentiel trouvés sont peu profonds et, comme dans le cas du n-pentane, la position la plus stable n'est pas celle pour laquelle la position de chaîne trans (en C_5) est parallèle au grand axe du naphtalène.



(a)



(b)

Fig. I-10 : Configuration la plus stable trouvée pour le 2-2-3 méthyl-pentane (a) et pour le 2-3-4 méthyl-pentane (b).

V - CONCLUSION

Nous avons montré que les déplacements des bandes d'absorption des carbures aromatiques, en solution liquide dans les alcanes normaux et ramifiés, pouvaient s'interpréter sur le plan expérimental en s'appuyant sur l'existence d'interactions orientées entre motif aromatique et chaînes aliphatiques, en accord avec les résultats obtenus par l'étude de la diffusion Rayleigh dépolarisée.

Sur le plan théorique, les résultats auxquels nous a conduits la méthode de calcul des interactions moléculaires dans l'approximation dipôle-polarisabilité de liaison reproduisent assez bien, du moins qualitativement, les résultats expérimentaux.

Le modèle sur lequel est basé ce calcul est un modèle très rudimentaire puisqu'il fait intervenir seulement deux molécules en interaction. La simulation de l'environnement réel du soluté dans la solution nécessiterait évidemment la considération d'un plus grand nombre de molécules de solvant (170). Les valeurs des énergies d'interactions trouvées sont, en conséquence, très probablement surestimées. L'interaction des molécules de solvant entre elles doit tendre en effet à diminuer leurs interactions globales avec la molécule de soluté (162).

Le calcul que nous avons fait ne prétend donc pas donner une valeur significative des énergies d'interactions. Il permet cependant d'introduire l'anisotropie des forces électrostatiques et, principalement, des forces de dispersion qui, comme nous pouvons le voir dans le tableau I-2, sont, de loin, les plus importantes dans le cas de l'interaction entre un carbure aromatique non polaire et un alcane. Il montre en outre que ces dernières favorisent l'orientation parallèle de leurs axes de plus grande polarisabilité.

--- oOo ---

- CHAPITRE II -

ETUDE DE L'ETAT DE DISPERSION ET DE L'ORIENTATION DU NAPHTALENE ET DE L'ANTHRACENE DANS DES MONOCRISTAUX DE n-HEPTANE ET DE n-NONANE

--- oOo ---

I - GENERALITES

C'est à SHPOL'SKII que l'on doit les premières études relatives à la luminescence et à l'absorption des hydrocarbures aromatiques en solution dans les paraffines à basse température (123) (124) (125). Une caractéristique remarquable de cette technique de piégeage des molécules aromatiques dans des sites cristallins est de permettre d'obtenir des spectres extrêmement bien résolus, constitués de raies fines, qui se prêtent à une analyse vibrationnelle comparable à celle que permet les spectres obtenus à l'état vapeur. Elle a largement été utilisée dans ce but, notamment pour l'analyse de l'absorption d'espèces instables à température ordinaire telles que les radicaux (132) (127) (165).

Le problème de l'origine et de la nature de la structure fine, caractérisant l'effet SHPOL'SKII a suscité de nombreux travaux. La première, BOLOTNIKOVA (128), émit l'hypothèse selon laquelle l'empilement des molécules de soluté et de solvant, lors de la trempe de la solution, s'effectuait de façon à ce que leur grand axe soit mutuellement parallèle, l'interaction étant minimale lorsque le soluté s'est substitué dans la maille cristalline à une molécule d'alcane. Cette hypothèse implique un environnement identique et bien défini pour chaque molécule de soluté et permet d'expliquer, en partie, la structuration des spectres obtenus. Elle ne rend compte cependant, ni de la structure quasi-linéaire des raies obtenues, ni de leur multiplicité.

Il a fallu attendre les travaux de REBANE et KHIZNHNYAKOV (129) pour que soit donné un début de justification théorique à l'extrême finesse des raies. Ces auteurs concluent à une certaine analogie entre l'effet SHPOL'SKII et l'effet MOSSBAUER. La différence d'interaction entre les états excité et fondamental du soluté avec la matrice cristalline (STOKE LOSSES) jouerait le rôle de l'énergie de recul (RECOIL ENERGY) (167). Quant à la multiplicité des raies, elle a été attribuée, à la suite en particulier des travaux de SHPOL'SKII et de ses collaborateurs, à l'effet des variations du champ cristallin sur les niveaux de transitions électroniques.

Si la plupart des auteurs s'accordent à reconnaître que l'ensemble des interprétations données aujourd'hui de l'effet SHPOL'SKII sont satisfaisantes, il n'en est pas de même de notre connaissance des états de dispersion des molécules de soluté dans les matrices cristallines d'alcane qui suscite encore de nombreux travaux expérimentaux (125) (127) (130-135).

Plusieurs types d'états de dispersion des molécules ont été mis en évidence (132) (166) (168) correspondant à des formes particulières des molécules de soluté et de leur environnement : molécules isolées en sites substitutionnels ou interstitiels ou formes plus ou moins organisées telles qu'agrégats ou microcristallites. Ces différentes formes, sensibles au protocole adopté pour le refroidissement, donnent lieu à des spectres caractéristiques tant en absorption qu'en émission. Leur mode de formation est probablement lié, d'une part aux interactions de van der WAALS entre les carbures aromatiques et les chaînes aliphatiques et, d'autre part, aux contraintes imposées par le refroidissement et la cristallisation du milieu.

Alors que beaucoup de travaux portent sur des solutions polycristallines, très peu, par contre, concernent l'étude de solutions monocristallines. C'est ce qui explique que l'on connaisse encore peu de détails sur le piégeage des molécules aromatiques par les alcanes, dans les conditions de refroidissement très lent nécessité par la monocristallisation.

Nous noterons l'étude de la luminescence de carbures aromatiques (coronène, pyrène et anthracène) réalisée par PFISTER et KAHANE-PAILLOUS d'une part et par GLUSHKOV et Coll. d'autre part, dans des

monocristaux d'heptane (134), d'hexane et d'octane (171). Le résultat le plus important qui ressort de ces études est la tendance des molécules de soluté à se mettre sous forme d'agrégats. A notre connaissance, aucun résultat de mesures, faites par absorption, n'ont été publiées.

Un avantage de cette technique, appliquée à des solutions monocristallines, est de se prêter à l'observation directe d'une éventuelle orientation des molécules de soluté. Lors du refroidissement d'une solution liquide, on peut s'attendre en effet à ce que la structuration, déjà décelée à l'état liquide, se conserve, du moins en partie. Une telle hypothèse pourrait rejoindre, semble-t-il, celle que BOLOTNIKOVA (128) avait avancée pour expliquer l'origine de l'effet SHPOL'SKII. Ces divers aspects soulignent l'intérêt que revêt l'étude de solutions monocristallines et nous rapportons ici les résultats que nous avons obtenus par étude des spectres d'absorption électroniques du naphtalène et de l'anthracène inclus à l'état d'"impuretés" dans des monocristaux de n-heptane et de n-nonane.

II - METHODE EXPERIMENTALE

1°) Préparation des monocristaux

La méthode est celle utilisée par PFISTER (134). Elle consiste à refroidir suffisamment lentement une solution dégazée de naphtalène et d'anthracène. La solution, dont la concentration a été fixée à 10^{-3} M/l dans tous les cas, est contenue dans une ampoule en verre fin se prolongeant à la base par un capillaire (fig. II-1).

L'ampoule est descendue, dans un dewar de 6 l contenant de l'azote liquide, à une vitesse telle que le refroidissement de 300°K à 77°K s'effectue en 5 jours.

L'ensemble du dispositif est isolé thermiquement dans une enceinte en polystyrène expansé (fig. II-2). Le refroidissement, au voisinage du point de fusion, est approximativement de 1,5°C par heure.

L'ampoule est ensuite brisée. Le point de fusion, relativement bas du n-heptane (t_F = - 91°C) et du n-nonane (t_F = - 51°C) nécessite que les opérations de prélèvement et de taille d'un monocristal, à partir de l'échantillon obtenu, soient effectuées dans l'azote liquide.

Figure II-1

Aspect schématique de la masse cristalline obtenue

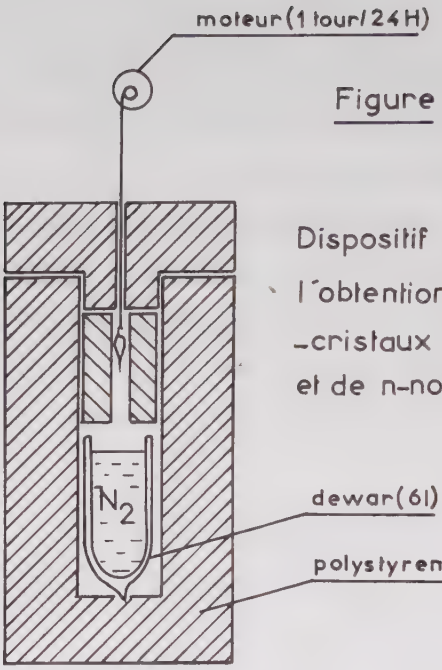


Figure II-2

Dispositif adopté pour l'obtention des mono-cristaux de n-heptane et de n-nonane

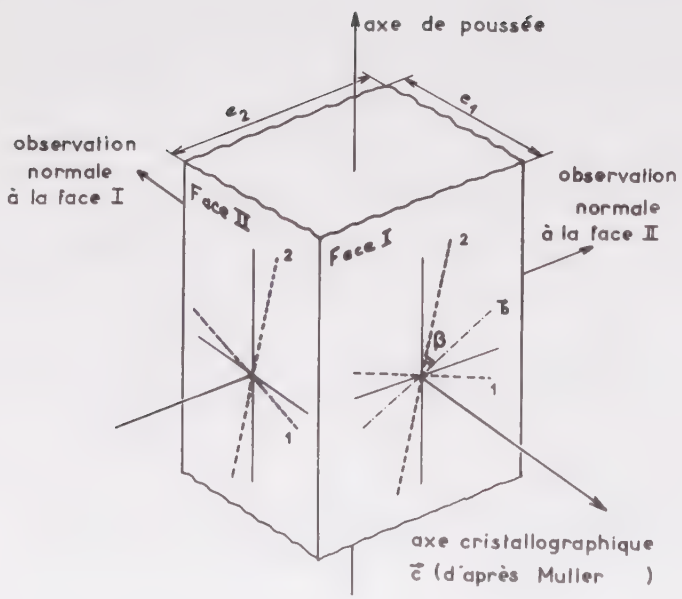


Fig. II-3

Aspect schématique d'un mono-cristal de n-heptane et de n-nonane, obtenu après clivage.
1 mm $\leqslant e_1 \leqslant$ 2 mm ;
3 mm $\leqslant e_2 \leqslant$ 5 mm.
Les traits discontinus indiquent, pour chaque face, les directions approximatives des lignes neutres.

Dans tous les cas, la masse cristalline prélevée dans l'ampoule n'est jamais un monocristal parfait ; elle présente une faible médiane (fig. II-1) parallèle à l'axe de poussée. Nous avons vérifié que, d'une manière parfaitement reproductible, cette faille correspondait à un plan de clivage ainsi aisément repérable. C'est ce plan que nous désignerons par la suite comme correspondant à la face I.

Nous avons constaté, en outre, que ces cristaux possèdent un autre plan de clivage, correspondant à ce que nous appellerons face II, et qui est pratiquement perpendiculaire au premier et également parallèle à l'axe de poussée.

Nous noterons, cependant, que certains échantillons de n-nonane présentaient ce deuxième plan de clivage légèrement incliné par rapport à l'axe de poussée. Dans ce cas, il ne nous a pas été possible de sélectionner et de tailler des monocristaux de taille suffisante.

D'une manière générale, aucun clivage n'a pu être effectué perpendiculairement à l'axe de poussée.

Chaque cristal, ainsi clivé, se présente sous la forme d'une plaquette possédant deux faces sensiblement perpendiculaires (fig. II-3). Le clivage, plus facile à réaliser, selon la face I, permet de la distinguer assez facilement de la face II.

Le manque de données cristallographiques concernant la structure de ces alcanes ne nous a pas permis d'identifier ces plans avec certitude. D'après les travaux de MULLER (172), il semblerait que le cristal d'heptane soit orthorhombique, l'axe $\vec{c}$ de la maille étant perpendiculaire au plan I et parallèle à l'axe des molécules de paraffine. Cependant, des travaux plus récents de NORMAN et MATHISEN (173) remettent cette structure en question. D'après ces auteurs, la maille serait triclinique (groupe d'espace p_1) mais caractérisée par des angles très proches de 90° (174). En première approximation, nous admettrons cependant, pour le n-heptane et le n-nonane, une structure proche de celle décrite par MULLER (172).

Nous avons tenté d'identifier le plan de clivage qui correspond à la face I à l'aide d'un microscope polarisant éclairé en lumière convergente. Malheureusement, nous avons observé que la surface du cristal n'est pas parfaitement plane. Elle présente de nombreuses aspérités en forme de gradins, qui rendent impossible l'observation de

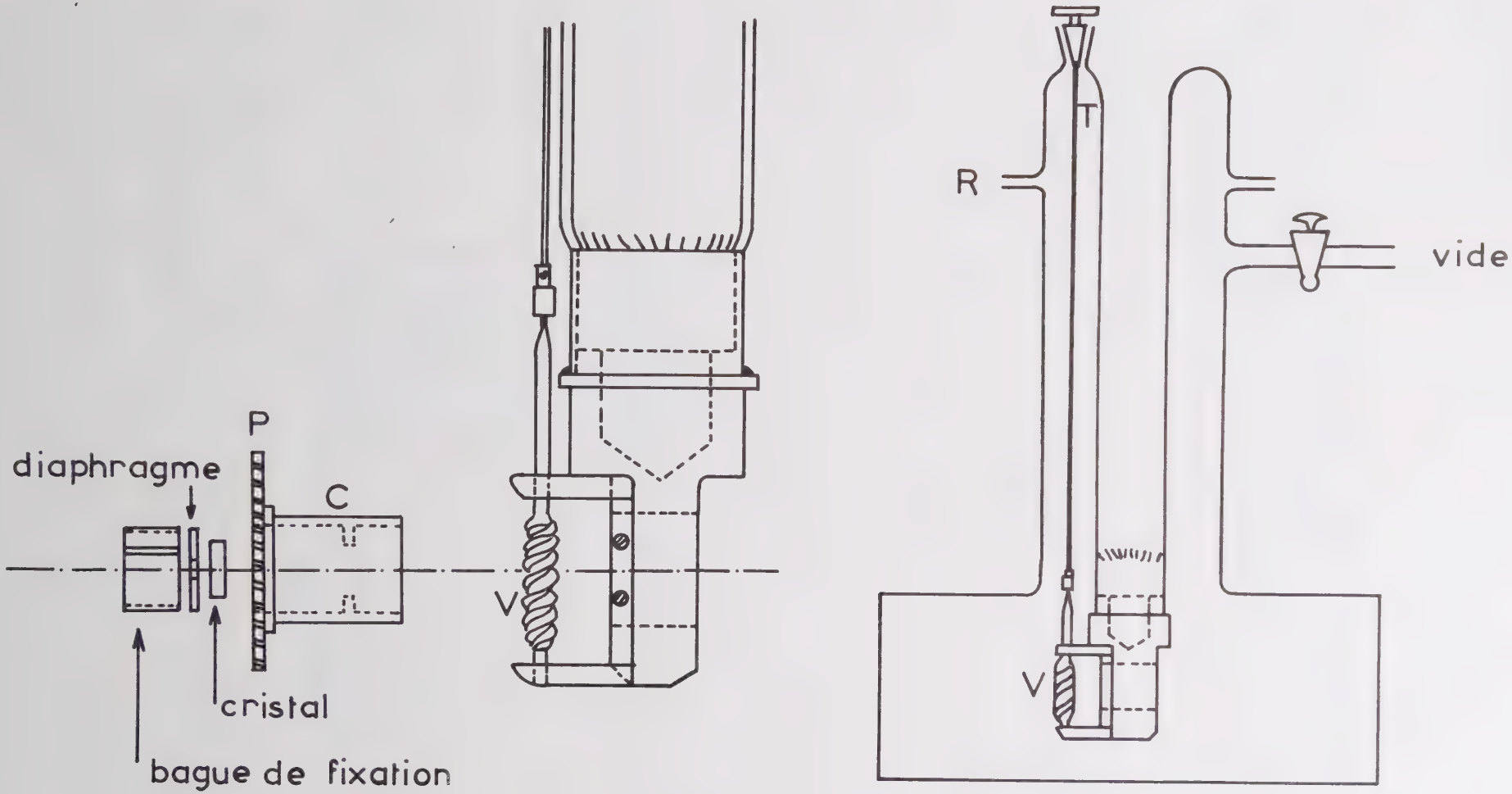


Figure II-4

figures d'interférences.

2°) Enregistrement des spectres d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre CARY 14. Un glazebrook est placé devant la source lumineuse et polarise la lumière parallèlement à la fente d'entrée du monochromateur. Nous avons vérifié que le taux de lumière dépolarisée dans le compartiment de mesure était inférieur à 2 % dans le domaine spectral visible et proche ultra-violet jusqu'à 240 mm.

Les enregistrements ont été réalisés en double faisceau avec l'air comme référence.

L'absorption de la lumière est mesurée normalement aux deux faces I et II (fig. II-3).

Le cristal est contenu dans une cellule Dewar en pyrex schématisée dans la fig. II-4. Elle est constituée de deux parties reliées entre elles par un rôdage plat (R). La base de la partie interne, qui contient l'azote liquide, est reliée à une pièce en cuivre (destinée à recevoir le porte-échantillon) par l'intermédiaire d'une soudure verre-métal. Le porte-échantillon est en laiton et est constitué d'une partie cylindrique (C) recevant le cristal et solidaire d'un pignon (P). Ce dernier permet, par l'intermédiaire d'une vis sans fin (V), commandée par une tige (T) manoeuvrée depuis l'extérieur de la cellule, de faire tourner le cristal dans le plan selon lequel l'absorption est mesurée. Chaque monocristal est préalablement orienté dans le plan contenant l'une de ses faces, de façon à amener une des lignes neutres parallèle à la direction de polarisation de la lumière. Une rotation du cristal de 90° permet ensuite d'enregistrer le spectre d'absorption correspondant à la direction de polarisation parallèle à la deuxième ligne neutre.

III - ANALYSE DES SPECTRES D'ABSORPTION

1°) Naphtalène

a) Cas des solutions dans les monocristaux de n-heptane

La figure II-5 montre les spectres du naphtalène incorporé dans un cristal d'heptane, enregistrés pour une observation normale

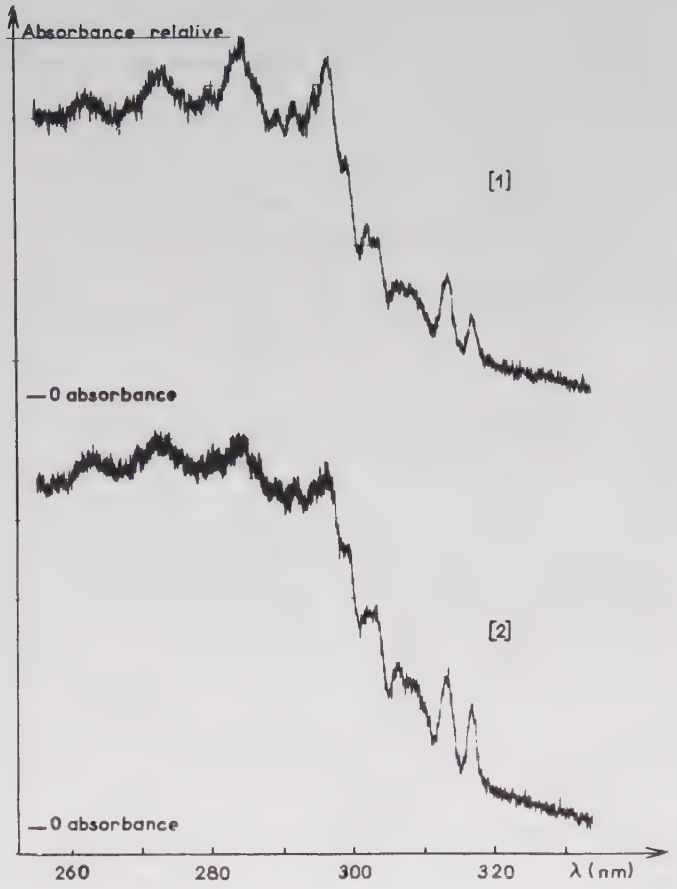


Fig. II-5

Spectre d'absorption du naphtalène inclus dans un monocristal de n-heptane. $e_1 \simeq 2$mm. Observation normale à la face I
[1] : vecteur de polarisation parallèle à la ligne neutre 1
[2] : vecteur de polarisation parallèle à la ligne neutre 2.

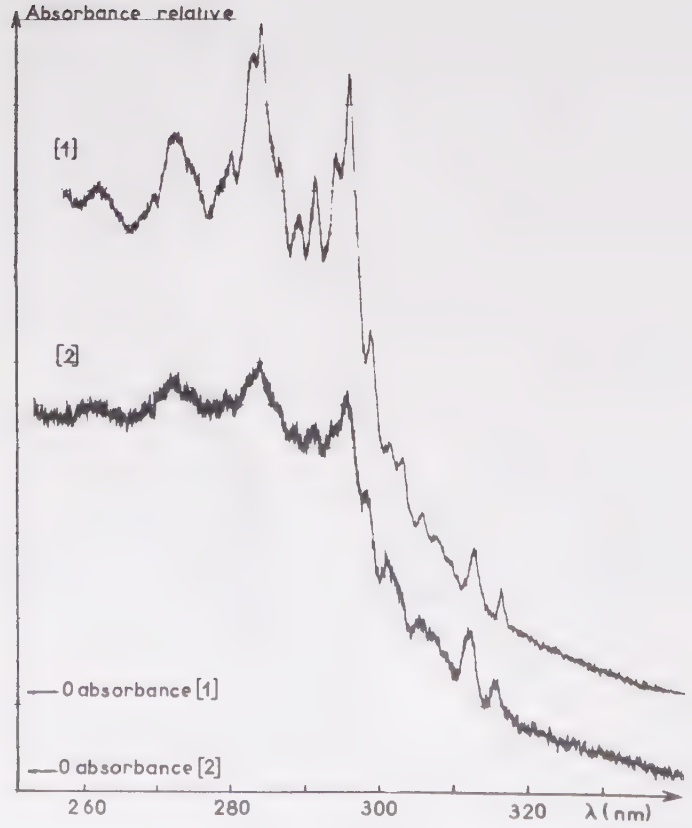


Fig. II-6

Identification du spectre des cristallites de naphtalène obtenu dans le n-heptane monocristallin.
[1] : naphtalène sublimé sur une face en quartz (T = 77°K)
[2] : naphtalène inclus dans un monocristal de n-heptane.

à la face I ($e_1 \simeq 2$ mm) et suivant les deux directions de polarisation parallèles aux lignes neutres 1 et 2. La comparaison de ces spectres avec ceux obtenus avec du naphtalène sublimé sur une face en quartz à 77°K (fig. II-6) indique clairement la présence de ce que nous appellerons des cristallites dans le monocristal d'heptane. Les maxima que nous avons pointés (tableau II-1) sont en bon accord avec ceux déterminés par Mc CLURE (175) à partir du spectre d'un cristal de naphtalène pur. De plus, ils semblent pratiquement identiques à ceux trouvés par SHPOL'SKII (176) dans le cas de naphtalène dispersé dans des matrices polycristallines de n-heptane et attribués par ce dernier à l'absorption d'agrégats.

L'étude en lumière polarisée révèle une polarisation marquée de la première raie d'absorption excitonique (316,4 nm) qui est une des deux composantes de la raie (0,0) de la bande d'absorption ^1L_b. Cette raie, qui est légèrement plus intense dans le spectre [2] (vecteur de polarisation parallèle à la ligne neutre 2) que dans le spectre [1] (vecteur de polarisation parallèle à la ligne neutre 1) est, d'après Mc CLURE (175) polarisée selon l'axe $\vec{b}$ du cristal de naphtalène. Dans la région de la bande ^1L_a (290-260 nm), nous remarquons inversement une structuration plus marquée dans le spectre [1] que dans le spectre [2], ce qui est compatible avec l'attribution de cette structure à la composante ac.

Ces résultats sont en accord avec les polarisations trouvées par Mc CLURE (175) pour le cristal pur de naphtalène et semblent donc indiquer l'existence de cristallites de naphtalène orientées dans le monocristal d'heptane. Cette orientation est d'ailleurs confirmée par l'observation normale à la face II qui, contrairement à celle normale à la face I, ne donne lieu qu'à une absorption très faible (fig. II-7) bien que l'épaisseur du cristal soit environ de 4 mm. On reconnaît un certain nombre de bandes qui semblent être dues, non pas aux cristallites, mais à des molécules de naphtalène isolées dans le cristal de n-heptane. Il apparaît, en outre, que cette absorption est légèrement plus intense dans le spectre [2] que dans le spectre [1].

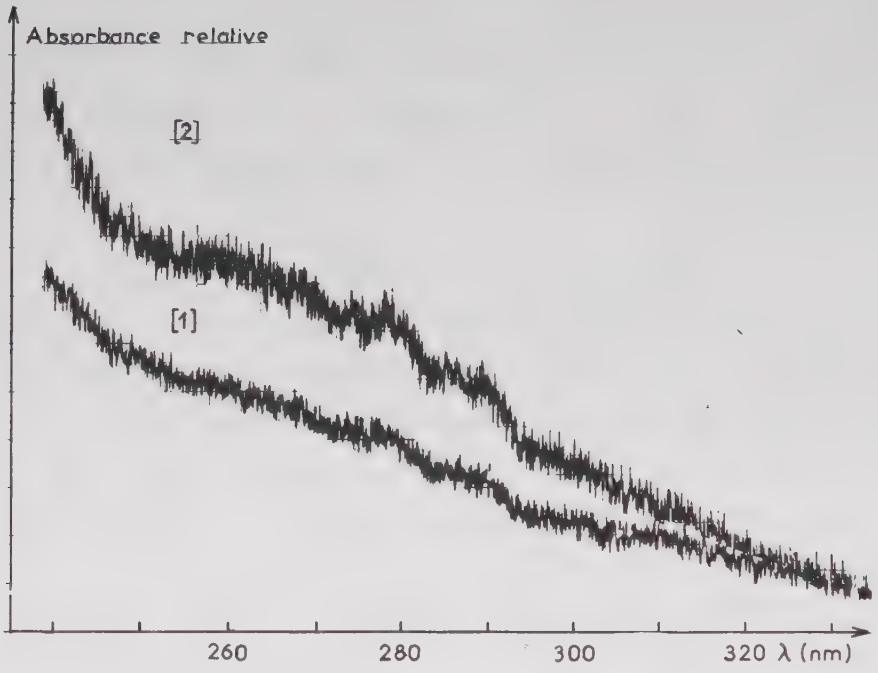


Fig. II-7 : Spectre d'absorption du naphtalène inclus dans un monocristal de n-heptane. $e_2 \simeq 4$ mm. Observation normale à la face II.
[1] et [2] ont même signification que dans la figure II-5.

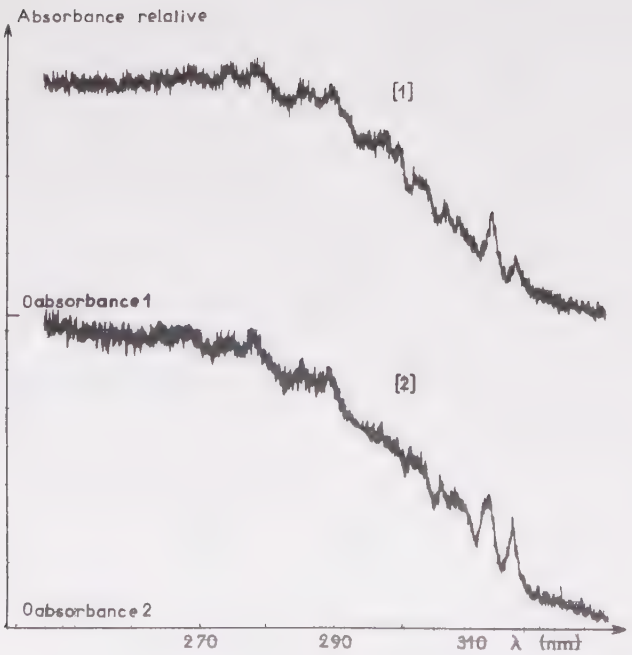


Fig. II-8

Spectre d'absorption du naphtalène dans un monocristal de n-nonane. $e_1 \simeq 2$ mm. Observation normale à la face I.
[1] et [2] ont même signification que dans la fig. II-5.

b) Cas des solutions dans des monocristaux de n-nonane

Les molécules isolées se manifestent plus clairement dans ce cas que dans celui des solutions dans les monocristaux de n-heptane. Selon la face I (fig. II-8) leur spectre apparaît du côté des courtes longueurs d'onde simultanément avec le spectre des cristallites qui, lui, se manifeste du côté des grandes longueurs d'onde.

L'intensité variable selon l'orientation du cristal de la raie à 316,4 nm indique également, comme dans le n-heptane, que les cristallites de naphtalène sont probablement orientées dans la maille monocristalline du n-nonane.

Selon la face II (fig. II-9), le spectre obtenu montre seulement les bandes d'absorption des molécules isolées. Leur intensité est sensiblement plus grande dans le spectre [2] que dans le spectre [1]. Comme dans le cas de l'heptane, selon cette face, il n'apparaît pas d'absorption due aux cristallites.

On remarque, par contre, à 299 nm, une bande très large dont l'intensité, contrairement aux autres bandes, est la plus grande dans le spectre [1]. Bien que l'effet de la polarisation sur cette bande suggère son identification avec la bande ^1L_b du naphtalène (moment de transition perpendiculaire à celui de la bande ^1L_a), son intensité, d'une part, et d'autre part, sa largeur, ne permettent pas de l'attribuer à l'absorption de molécules isolées. En outre, elle n'a pas son équivalence dans le spectre du naphtalène en solution rigidifiée dans des verres ou dans des matrices polycristallines (tableau II-1) (176).

On est tenté d'attribuer cette bande à l'absorption de certaines formes d'agrégats groupant un petit nombre de molécules organisées d'une manière différente de celle du cristal (dimère, trimère, tétramère, ... etc.). Ces formes n'ont, à notre connaissance, jamais été observées en absorption et nous n'avons donc pas la possibilité de confronter notre observation avec d'autres travaux. Une étude de la fluorescence se révèlerait sans doute très utile pour résoudre ce problème.

2°) Anthracène

Dans le cas des solutions d'anthracène dans le n-heptane monocristallin, nous n'avons observé ni l'absorption des molécules isolées, ni celle des cristallites. Il semble que, dans ce cas, l'anthracène

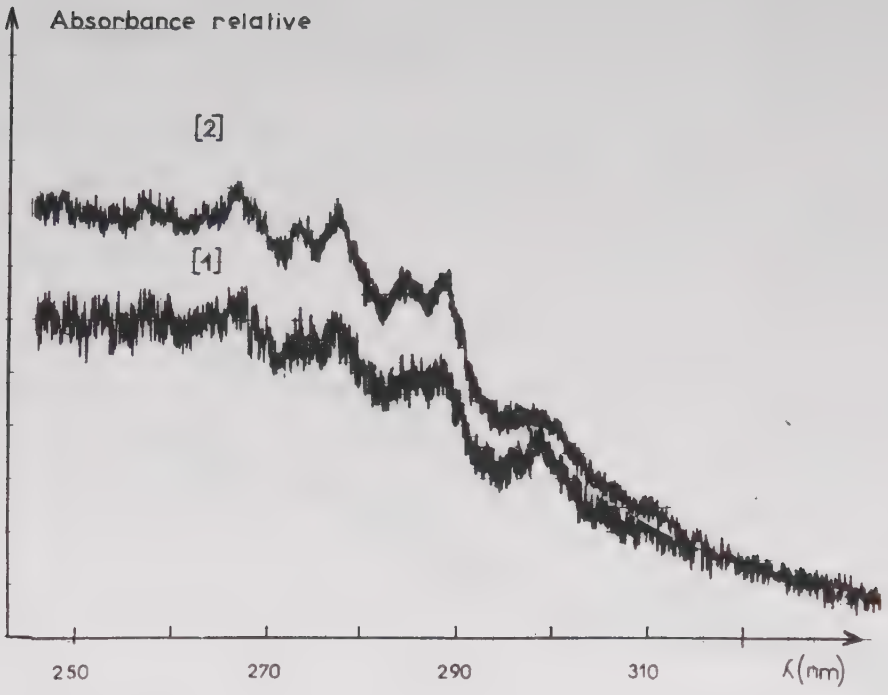


Fig. II-9 : Spectre d'absorption du naphtalène inclus dans un monocristal de n-nonane. Observation normale à la face II, $e_2 \simeq 3$ mm.
[2] et [2] ont même signification que dans la figure II-5.

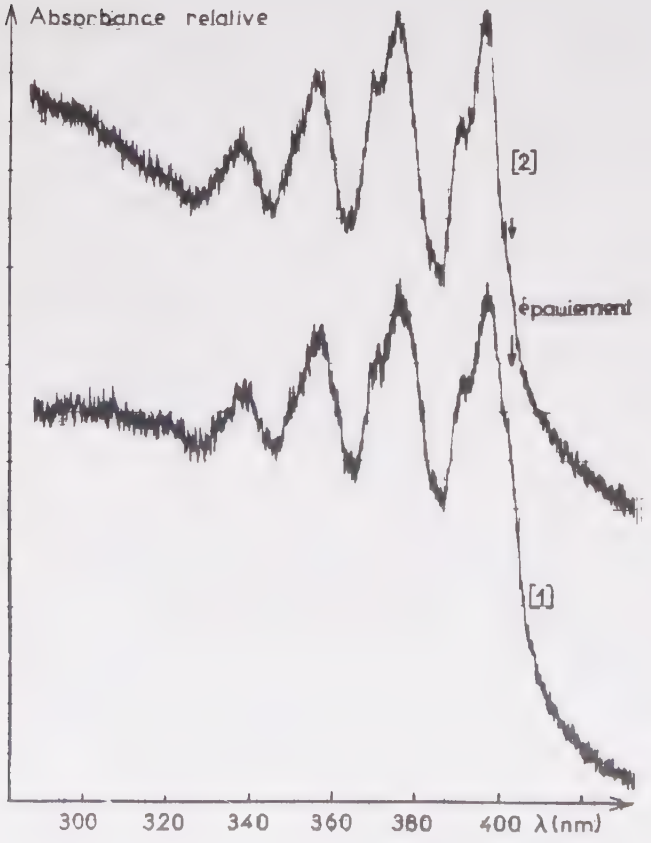


Fig. II-10

Spectre d'absorption de l'anthracène pour une observation normale à la face II d'un monocristal de n-nonane.
$e_2 = 4$ mm
[1] et [2] ont même signification que dans la figure II-5

Dans nC_7 monocristal (cristallites) $\lambda \pm 4$ Å		Dans nC_9 monocristal (molécules isolées) $\lambda \pm 4$ Å		Dans nC_7 polycristallisé $C = 10^{-3}$ M/l T = 77°K (agrégats) SHPOL'SKII (176)		Cristal pur Mc CLURE (175) $\lambda \pm 4$ Å	
λ (Å)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
3164	31605			3162	31625	3168	31565
3129	31959			3126	31900	3127	31979
3100	32258			3097	32289	3096	32299
3081	32457			3078	32488	3083	32436
3062	32658			3059	32690	3059	32690
3027	33036			3032	32981	3031	32992
——				3014	33178	——	
		2290*	33445				
2966	33715	2892	34578			2961	33772
2945	33959	2852	35063			2941	34002
2920	34246	2780	35971			2916	34293
2902	34459	2745	36430			2900	34482
2848	35112	2680	37313			2843	35174
2802	35689	2593	38565			2803	35676
2736	36550					2738	36523

Tableau II-1

Principaux maxima d'absorption du naphtalène mesurés dans diverses conditions à 77°K

* Voir texte.

ait migré en quantité importante vers la surface de l'échantillon sans avoir été piégé.

Par contre, dans le n-nonane, nous avons obtenu un spectre (fig. II-10) dont la comparaison avec celui donné par CRAIG et HOBBINS (177) pour le cristal pur nous permet de l'attribuer à l'absorption de cristallites.

Les observations normales à la face I et à la face II conduisent à des spectres qui, pour les deux directions des lignes neutres, ne présentent aucune différence notable tant en intensité qu'en longueur d'onde.

Selon la face II cependant, les bandes d'absorption des cristallites se manifestent avec une intensité plus faible que pour une observation normale à la face I.

L'examen de la bande à 395 nm (fig. II-10), obtenue pour une observation normale à la face II, montre qu'elle est plus large dans le spectre [1] que dans le spectre [2]. Un comportement analogue semble pouvoir être relevé également pour les bandes à 373 nm et à 356 nm. Cet élargissement est dû à une plus grande intensité, dans le spectre [1], de trois bandes formant, du côté des grandes longueurs d'onde, des épaulements que nous situons approximativement à 405 nm, 381 nm et 360 nm. Il est douteux que ces bandes puissent être attribuées à la composante ac du spectre d'absorption des cristallites qui, en effet, est plus faible que la composante b et est située du côté des courtes longueurs d'onde (177). Comme dans le cas du naphtalène, il semble que l'on puisse attribuer ces bandes à l'absorption d'agrégats groupant quelques molécules d'anthracène. Le fait qu'une polarisation est observée indique que ces molécules ont probablement une structure organisée. Leur position est très proche des maxima d'absorption du dimère stable d'anthracène, donnés par CHANDROSS, FERGUSSON et Mc RAE (178) d'une part et MARTINAUD et DUPUIS (168) d'autre part. La présence de dimère stable a été avancée en outre par C. MICHEL (166) dans le cas, très semblable au nôtre, d'une solution polycristalline d'anthracène dans du n-heptane.

IV - INTERPRETATION

1°) Cristallites

Les résultats spectroscopiques que nous avons obtenus pour le naphtalène et l'anthracène inclus dans des monocristaux d'heptane et de nonane suggèrent clairement la présence de cristallites. En ce sens, ils rejoignent les résultats de DUROCHER et LEACH (127) concernant le durène dans des matrices polycristallines d'hexane. L'examen des spectres d'absorption et d'émission amène ces auteurs à la conclusion que des cristallites de durène se forment dans la masse de l'échantillon lors de la trempe de la solution.

GLUSHKOV et BOLOTNIKOVA (135) (171), par contre, attribuent le spectre diffus de fluorescence donné par l'anthracène dans des solutions monocristallines de n-hexane et de n-octane à des agrégats. Ce sont également à des agrégats que SHPOL'SKII et Coll. (176) attribuent l'absorption du naphtalène dans des matrices polycristallines d'heptane (tableau II-1) pour des concentrations voisines de 10^{-3} M/l.

PFISTER (179), après recuit à la température de fusion de solutions trempées de coronène, obtient des spectres légèrement différents de ceux donnés par le cristal pur et conclut de même à la présence d'agrégats plutôt qu'à celle de cristallites.

Il apparaît que, faute d'une connaissance précise des formes selon lesquelles se groupent les molécules de soluté précipitées dans la solution au cours du refroidissement, le terme agrégat soit préféré au terme cristallite par la grande majorité des auteurs.

Selon le traitement thermique imposé au système étudié, il est actuellement admis (168) que l'on peut avoir, d'une façon continue, d'abord une augmentation locale de la concentration des molécules de soluté évoluant en fonction des conditions particulières vers la formation de dimères, trimères, tétramères ... etc. et de microcristaux. Dans cette hypothèse, les agrégats ne seraient que le résultat d'une cristallisation imparfaite ou incomplète, ce qui rend difficile une discrimination précise entre cette forme et la forme cristalline.

Devant la similitude des spectres que nous avons obtenus avec ceux des cristaux purs, à la précision donnée par l'appareil utilisé, nous pensons que nous sommes en présence d'une forme plus proche

de la forme cristalline que de l'agrégat.

Comme nous allons le voir, d'autres considérations, issues de nos résultats, confirment ce point de vue qui ne constitue en fait qu'une hypothèse de travail.

Le résultat marquant qui ressort de notre étude est la mise en évidence d'une orientation de cristallites de naphtalène et d'anthracène dans les monocristaux de n-heptane et de n-nonane. Pour interpréter nos résultats, il y a lieu de tenir compte à la fois de la forme particulière des cristaux de naphtalène et d'anthracène, des conditions d'observation de la polarisation des bandes d'absorption et de la direction des moments de transitions qui leur sont associés.

Il est connu que le naphtalène et l'anthracène cristallisent dans le système monoclinique et que les cristaux poussent préférentiellement selon le plan cristallographique ab, en formant des lamelles très minces (181). Dans le cas qui nous préoccupe, il semble que les cristallites qui prennent naissance dans les matrices d'alcane présentent également ces caractéristiques. La largeur et la structure des bandes excitoniques observées à 77°K sont en effet compatibles avec des cristaux de moins de 2 μ d'épaisseur (175) (177).

D'une part, la grande intensité des bandes d'absorption pour une observation normale à la face I et, d'autre part, en ce qui concerne le naphtalène, la similitude entre la polarisation des bandes que nous avons obtenues et les résultats de Mc CLURE pour une orientation normale au plan ab des cristaux, suggèrent nettement que les cristallites présentent leur plan ab parallèlement à la face I de cristal d'alcane.

Une telle hypothèse est compatible avec le fait que la face I correspond à un plan de clivage. L'existence de ce plan est favorable à la création de défauts et nous pensons que les cristallites de naphtalène et d'anthracène, dont nous avons souligné la forme particulière, peuvent s'intercaler entre ces plans. Le problème est de savoir si cette hypothèse permet de rendre compte de l'ensemble de nos résultats.

a) Cas du naphtalène

D'après Mc CLURE, la raie à 316,4 nm est une des composantes de la raie (0,0) de la bande ^1L_b du cristal de naphtalène. Le

moment de transition de cette raie est dirigé selon l'axe $\vec{b}$. Le moment de transition de l'autre composante est très faible et est dirigé dans le plan ac. Le rapport des intensités de la raie 316,4 nm, mesuré à partir des spectres [1] et [2] (fig. II-5), permet donc d'estimer l'orientation approximative de l'axe $\vec{b}$ des cristallites par rapport aux lignes neutres du cristal d'alcane.

Si β est l'angle que font l'axe $\vec{b}$ et la ligne neutre 2 (fig. II-3), on a la relation :

$$\frac{I\ [2]}{I\ [1]} = \cot g^2 \beta$$

En estimant ce rapport égal à 2, on trouve $\beta \simeq 35°$. Par ailleurs, nous avons constaté que la ligne neutre 2 est à environ 30° par rapport à l'axe de poussée. Par suite, nous pouvons estimer que l'angle entre cet axe et l'axe $\vec{b}$ a une des deux valeurs approximatives : $30° \pm 35°$ soit 65° ou - 5° (dans la figure II-11, les angles sont mesurés dans le sens trigonométrique inverse).

Le problème est maintenant de savoir si l'une de ces orientations est compatible avec l'absence d'absorption des cristallites lorsque l'observation est faite normalement à la face II du monocristal d'alcane.

D'une façon très qualitative, il apparaît que l'orientation qu'il convient d'adopter pour rendre compte de ce résultat est celle correspondant à un angle de 65° entre l'axe $\vec{b}$ et l'axe de poussée. En effet, on calcule que l'atténuation de la composante b du spectre d'absorption des cristallites, pour une observation normale à la face II, est alors d'environ 1/10, pour la direction de polarisation parallèle à la ligne neutre 2, et de 1/50, pour la direction de polarisation parallèle à la ligne neutre 1. En ce qui concerne la composante ac, le moment de transition qui lui est associé est contenu dans le plan ac. Ce plan, d'après notre hypothèse, coupe la face I selon l'axe $\vec{a}$, lui est perpendiculaire et fait un angle dièdre d'environ 25° avec la face II (fig. II-11). Par suite, normalement à cette face, la composante ac devrait être observée avec une intensité maximale comparable à celle qui est observée normalement à la face I. Or, d'après Mc CLURE, cette composante est très faible dans la région de la bande ^1L_b et, dans la région de la bande ^1L_a, on lui attribue seulement la structure vibronique

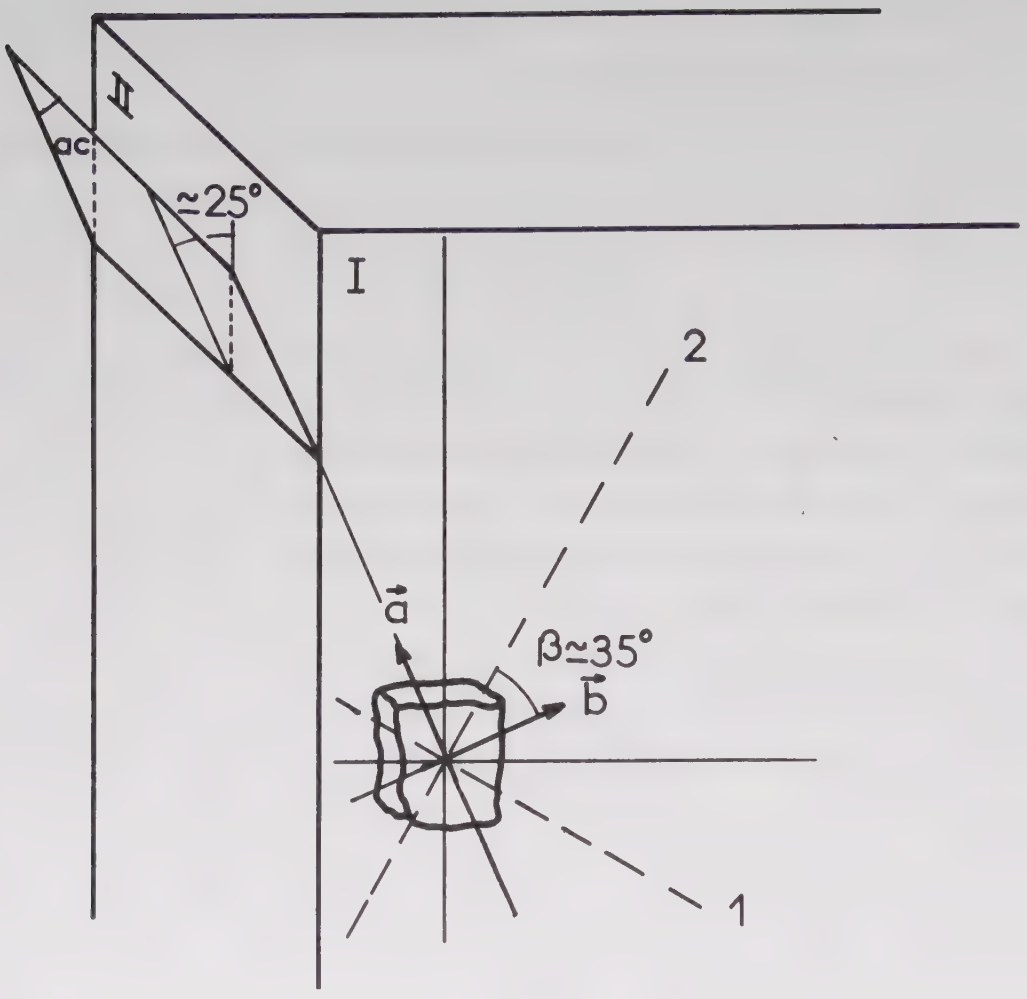


Fig. II-11 : Position hypothétique d'une cristallite de naphtalène dans la masse monocristalline de n-heptane.

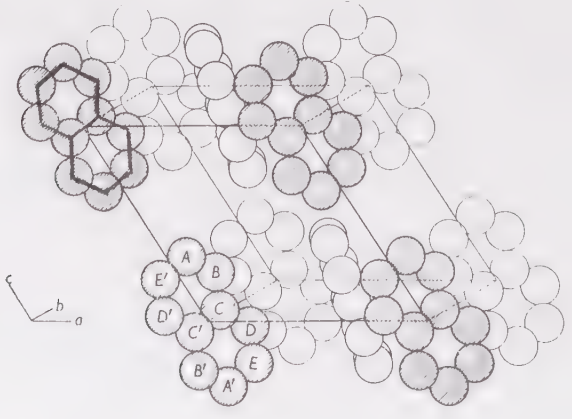


Fig. II-12 : Schéma de la maille cristalline du naphtalène (181)

apparaissant à partir de 296 nm. Cette structure est peu marquée et on peut envisager qu'elle puisse être brouillée par sa superposition avec les bandes d'absorption des molécules isolées dont nous avons signalé la présence (fig. II-7 et II-9).

Il semblerait donc que l'ensemble de ces hypothèses soit en mesure de rendre compte, au moins qualitativement de nos résultats.

b) Cas de l'anthracène

Un raisonnement semblable au précédent pourrait être fait dans le cas de l'anthracène. La structure excitonique de la bande d'absorption ^1L_a du cristal présente malheureusement l'inconvénient de produire des effets de polarisation moins nets que le cristal de naphtalène. CRAIG et HOBBINS (177) ont montré que l'éclatement de DAVIDOV, pour cette bande, n'est que de quelques cm^{-1}. Notre système d'enregistrement et notre montage nous permettent difficilement d'évaluer les contributions respectives des deux composantes excitoniques dans les spectres correspondant aux directions de polarisation parallèles aux lignes neutres 1 et 2. Seule l'intensité plus faible du spectre, pour une observation normale à la face II, peut indiquer une atténuation de la composante b, qui est la plus intense, et pourrait être compatible avec des cristallites présentant la face ab parallèlement à la face I du cristal d'alcane. Cependant, c'est autant par analogie avec le naphtalène que d'après ces résultats expérimentaux que nous concluerons à l'orientation des cristallites d'anthracène.

2°) Molécules isolées

La figure II-9 reproduit les spectres obtenus normalement à la face II d'un cristal de n-nonane, d'épaisseur approximative 4 mm. Ces spectres permettent d'estimer une concentration approximative en molécules isolées de 3.10^{-5} M/l, alors que la concentration initiale était de 10^{-3} M/l. Donc, en moyenne, moins de 5 % des molécules ont pu être piégées dans la matrice cristalline de n-nonane.

Le mode de dispersion des molécules de naphtalène en des sites isolés est confirmé par l'obtention d'une phosphorescence dont le temps de déclin ($2,3 \pm 0,3$ s) est comparable à la durée de vie de l'état triplet du naphtalène mesuré dans des solutions polycristallines

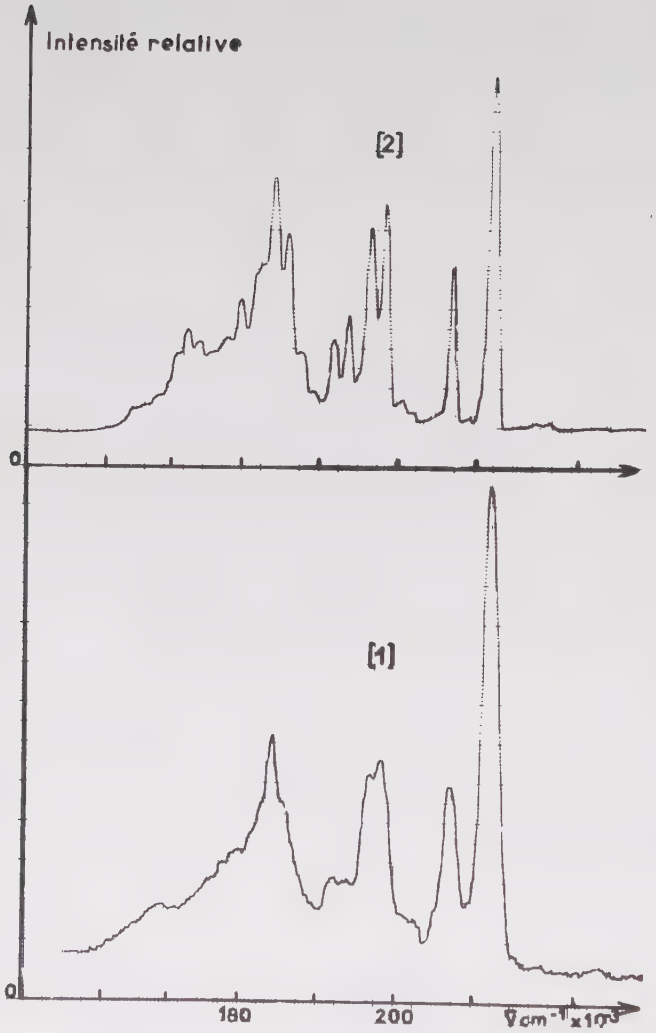


Fig. II-13 : Spectre de phosphorescence du naphtalène
[1] en solution polycristalline dans le n-heptane (T = 77°K)
[2] en solution monocristalline dans le n-heptane (T = 77°K).

d'alcanes ou dans des verres (180). Le spectre de phosphorescence est, par contre, beaucoup moins structuré que dans ces solutions (fig. II-13). Ainsi, il apparaît que le piégeage des molécules n'est pas, dans ce cas, favorable à l'observation d'un spectre quasilinéaire comme cela est le cas pour les solutions trempées (176). GLUSHKOV et BOLOTNIKOVA (135) observent cependant, dans le cas de l'anthracène en solution dans du n-décane monocristallin, un spectre fin de fluorescence, qu'ils attribuent à des molécules occupant des sites de SHPOL'SKII, superposé à un spectre diffus dû à des agrégats.

Il semblerait donc qu'après un refroidissement lent les molécules aromatiques isolées puissent exister au moins sous deux formes différentes. Un très petit nombre se trouverait dans des sites (favorables de SHPOL'SKII), les plus nombreuses occuperaient des sites non équivalents dont il est encore difficile de donner une description.

Un fait remarquable est la plus grande quantité de molécules de naphtalène isolées trouvée dans le n-nonane par rapport à celle trouvée dans le n-heptane. Nous retrouvons une même tendance dans le cas de solutions trempées (fig. II-14). Alors que dans le n-nonane l'examen de la région de la bande d'absorption ^1L_b indique la présence de molécules isolées, dans le n-heptane, nous retrouvons un spectre caractéristique de la présence de cristallites.

Il est maintenant admis (125)(128) que le "meilleur solvant" du naphtalène, c'est-à-dire réunissant les conditions les plus favorables à l'observation de l'effet SHPOL'SKII, est le pentane et on aurait pu s'attendre à ce que, d'une manière relative, le n-heptane soit plus apte à piéger des molécules isolées que le n-nonane. En fait, il y a lieu de distinguer les conditions favorables à l'obtention de raies fines et celles favorables à un piégeage efficace de molécules isolées. Ces deux phénomènes sont susceptibles d'intéresser des sites différents et il n'est pas étonnant qu'ils puissent obéir à des lois différentes.

Si, dans le cas de l'effet SHPOL'SKII (sites de substitution ou sites d'inclusion équivalents), la taille respective des molécules de soluté et des molécules de solvant jouent un rôle important (124) (125), il est possible que, dans le cas de création de sites d'inclusion non équivalents ou de sites d'insertion, d'autres facteurs

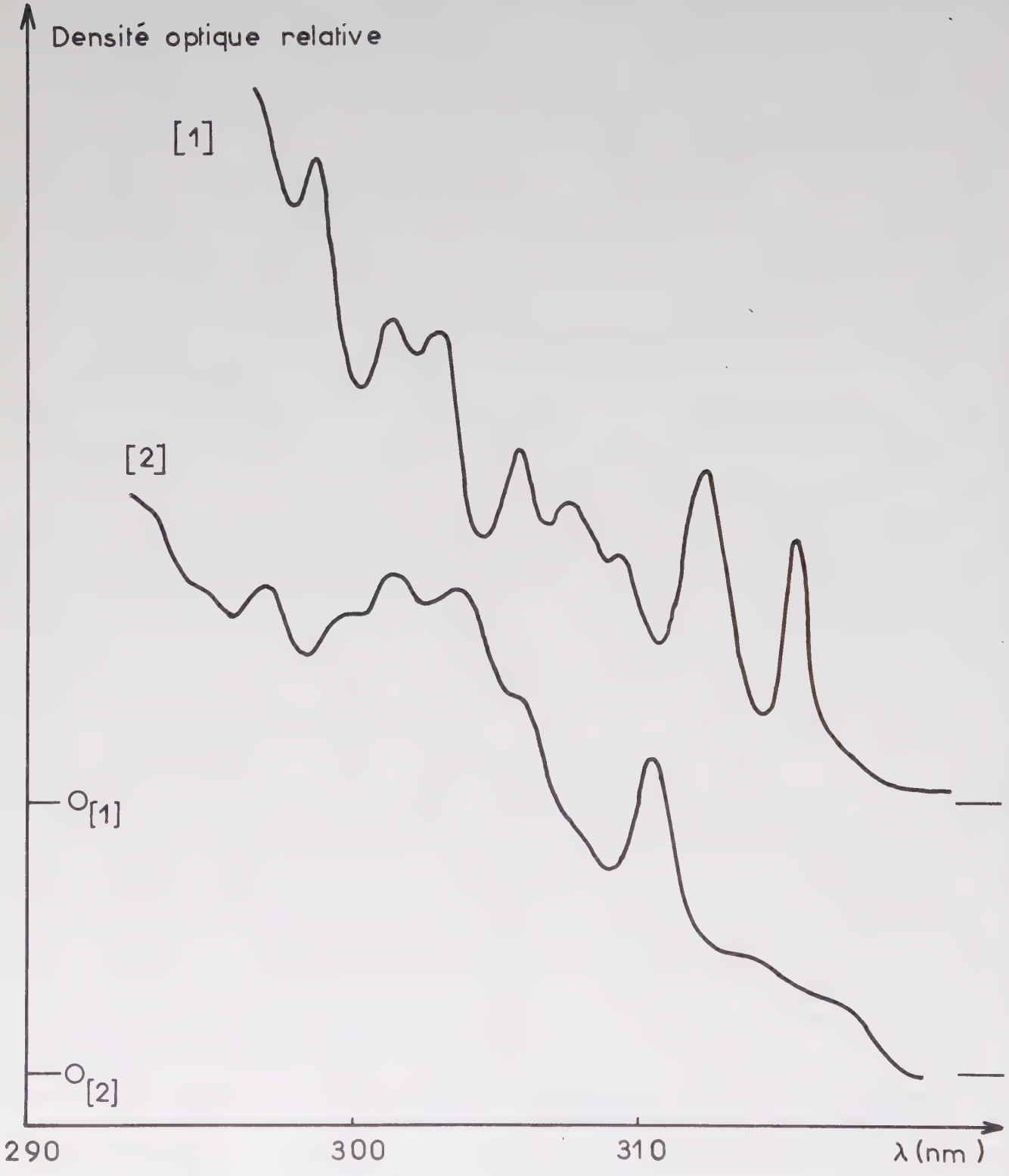


Fig. II-14 : Première bande d'absorption du naphtalène en solution trempée à 77°K, $c = 10^{-3}$ M/l.
[1] dans du n-heptane
[2] dans du n-nonane.

tels que la viscosité ou les interactions de van der WAALS, acquièrent une plus grande prépondérance.

Les spectres [1] et [2] de la figure II-9 mettent en évidence un effet dichroïque de la bande d'absorption ^1L_a des molécules isolées de naphtalène dans les monocristaux de n-nonane. Bien que moins évidente du fait de la très faible quantité de molécules libres piégées, une observation semblable est faite dans le cas des monocristaux de n-heptane (fig. II-7).

Ce résultat nous permet de penser que les molécules isolées de naphtalène sont orientées dans le monocristal de n-nonane. Le problème est de savoir s'il est possible de déterminer cette orientation avec précision.

La direction du moment de transition, associé à la bande ^1L_a du naphtalène, est parallèle au petit axe de la molécule. Bien qu'il soit difficile d'en évaluer le rapport, l'intensité de cette bande, plus grande dans le spectre [2] que dans le spectre [1], permet alors d'estimer que la direction du petit axe est plus proche de celle de la ligne neutre 2 que de celle de la ligne neutre 1.

Faute d'une donnée supplémentaire concernant la direction du grand axe, il nous est difficile de tirer de nos résultats davantage d'informations concernant l'orientation du plan moléculaire.

Nous sommes alors contraints d'avancer deux hypothèses : soit que le grand axe est parallèle au plan I, soit qu'il lui est perpendiculaire. Le dernier cas impliquerait que le plan moléculaire est perpendiculaire au plan II. S'il en était ainsi, il serait alors perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ de la maille cristalline de n-nonane (fig. II-1) et donc à la direction d'allongement des chaînes trans de l'alcane. Or, d'après les résultats expérimentaux et théoriques développés dans le chapitre I, cette situation est très improbable et nous conduits à envisager la première hypothèse.

Cette hypothèse, jointe au résultat que nous avons déduit des spectres de la figure II-9, nous amène à conclure que le grand axe moléculaire du naphtalène est approximativement parallèle à la direction d'allongement des chaînes d'alcane.

V - CONCLUSION

L'étude de l'absorption du naphtalène et de l'anthracène dans des monocristaux de n-heptane et de n-nonane, fait apparaître que les molécules de soluté, dans les conditions de refroidissement très lent nécessité par la monocristallisation du milieu, existent sous plusieurs formes, dont une forme microcristalline et une forme constituée de molécules isolées dans des sites différents des sites de SHPOL'SKII et donnant des bandes très larges.

L'existence de formes intermédiaires est très probable et nous avons observé, dans les deux cas, des bandes qui pourraient être attribuées, sinon à des dimères du naphtalène et de l'anthracène, du moins à des agrégats groupant un petit nombre de molécùles. Lors du refroidissement et de la cristallisation du milieu, la solubilité décroît beaucoup, les molécules de soluté tendent à se regrouper et à précipiter sous forme de microcristaux et on peut imaginer qu'un piégeage des espèces intermédiaires intervient à différents stades de ce mécanisme.

L'ensemble de ces constatations nous conduit à rejoindre les conclusions émises par LEACH et DUROCHER (12è) au sujet des systèmes coronène et hexaméthyl-benzène dans les hydrocarbures paraffiniques linéaires, à savoir que ces systèmes possèdent des courbes de solidification de type "eutectique". Dans ces conditions, nous résumerons la structure de la masse cristalline obtenue par refroidissement lent en disant qu'elle est constituée de cristallites précipitées dans un milieu monocristallin qui, théoriquement, a la composition du mélange eutectique.

Bien que nous soyions très proche des conditions thermodynamiques idéales pour un tel mécanisme (refroidissement très lent), il y a lieu cependant de ne pas perdre de vue l'existence d'un piégeage particulier expliquant la présence de molécules isolées en sites interstitiels (ou d'inclusion) non homogènes. Un tel piégeage avait déjà été imaginé par DUROCHER d'une part (182) et par SHPOL'SKII et Coll. d'autre part (176). Pour le premier, le site relatif à ce piégeage serait un site prédominant dans les alcanes linéaires et revêtirait un caractère particulier. Pour SHPOL'SKII, par contre, il serait tout à fait quelconque (molécules hors de la maille).

L'orientation des molécules isolées, que nous avons mise en évidence, semble être en faveur du caractère périodique et donc en ce sens particulier des sites d'insertion. Cependant, faute d'éléments supplémentaires et sans vouloir trancher, nous avancerons l'hypothèse que ces sites pourraient correspondre à des défauts ponctuels de la maille d'alcane créés par le soluté au moment de la cristallisation.

L'orientation des molécules isolées corrobore les observations expérimentales antérieures (3) (4) et sont compatibles avec la prépondérance des interactions de LONDON entre motifs aromatiques et chaînes trans d'alcane. Les interactions de ce type conduisent en effet à la position la plus stable lorsque les axes de plus grande polarisabilité sont parallèles (32).

L'apport original qui résulte de notre étude, faite sur des solutions monocristallines, est la mise en évidence de l'orientation des molécules isolées, mais aussi de celle des cristallites et, semble-t-il également, des agrégats.

L'interprétation de l'orientation des cristallites est difficile. Nous avons en effet avancé l'hypothèse selon laquelle les cristallites de naphtalène et d'anthracène, qui poussent préférentiellement en se développant dans le plan ab, s'intercalent dans les défauts qu'elles créent parallèlement au plan de clivage (face I) du cristal d'alcane.

Si cette hypothèse rend assez bien compte de l'orientation du plan ab des cristallites parallèlement à la face I, elle n'explique pas l'orientation des axes de symétrie diélectrique $\vec{a}$ et $\vec{b}$, particulièrement évidente dans le cas du naphtalène. Ce dernier, ainsi que l'anthracène et la plupart des carbures aromatiques condensés de symétrie D_{2h}, cristallisent dans le groupe d'espace C_{2h}^5 (181). Le cristal contient deux molécules par maille, disposées symétriquement par rapport au plan ac (fig. II-12). Dans le cas du naphtalène, leur grand axe fait un angle de 29° avec l'axe $\vec{c}^*$ (axe perpendiculaire au plan ab). D'après notre hypothèse, cette configuration implique que la position des cristallites est telle que les molécules de naphtalène qui les constituent pointent leur grand axe hors du plan ab, en formant un angle de 29° environ avec l'axe normal au plan I du cristal d'alcane. D'après les résultats de MULLER (172), cet axe serait parallèle à la direction

d'allongement des chaînes d'alcane. Compte tenu de l'orientation trouvée pour les molécules isolées, il est possible alors d'envisager que l'orientation des cristallites soit initiée par une ou plusieurs molécules aromatiques acquiérant, par rapport aux chaînes d'alcane, une orientation prédéterminant celle des monocristaux.

Comme nous l'avons envisagé précédemment, ce sont les forces de dispersion qui joueraient le rôle le plus important dans l'établissement de cette situation. Cependant, on peut imaginer une autre cause qui serait plus simplement l'effet du gradient thermique inhérent à la technique de monocristallisation.

Ainsi, bien que notre première hypothèse, jointe à la fois à la structure des monocristaux d'alcane et à celle des cristaux de naphtalène et d'anthracène, soit cohérente avec l'ensemble de nos observations, à notre avis, il est difficile de conclure et, à ce stade, l'interprétation de l'orientation des cristallites doit être accompagnée de quelques réserves.

--- oOo ---

- CHAPITRE III -

MESURE DU DEGRE D'ORIENTATION DE QUELQUES CARBURES AROMATIQUES EN SOLUTION SOLIDE DANS DU POLYETHYLENE ETIRE

--- oOo ---

I - GENERALITES

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence le rôle important joué par les interactions de dispersion dans le mécanisme de l'orientation mutuelle des molécules d'alcane et des molécules aromatiques. Nous avons vu de quelle manière pouvaient se manifester ces interactions dans les solutions liquides et dans les solutions cristallines.

Il nous a semblé intéressant d'étendre notre étude au cas de l'inclusion de solutés aromatiques dans du polyéthylène étiré.

Comme beaucoup de polymères, le polyéthylène est constitué de portions de fibres dont certaines présentent une organisation cristalline, tandis que d'autres ont une structure amorphe. Il est couramment admis que ce sont dans ces zones amorphes que se dissolvent les molécules que l'on introduit (187). Lorsque le polyéthylène est étiré, les zones amorphes sont alors formées de longues portions de chaînes $-(CH_2)_n-$ dans leur configuration trans, partiellement orientées dans la direction de l'étirement (fig. III-1). Si un chromophore a été dissous dans le polyéthylène, un effet dichroïque, variable selon le soluté, est alors observé. Cette propriété a été exploitée par de nombreux auteurs, notamment dans l'étude directe de la polarisation et de l'attribution des bandes d'absorption électroniques (183) (184) (185) (186).

Malgré la large utilisation de la méthode, il est remarquable que peu de détails soient connus sur le mécanisme de l'orientation des

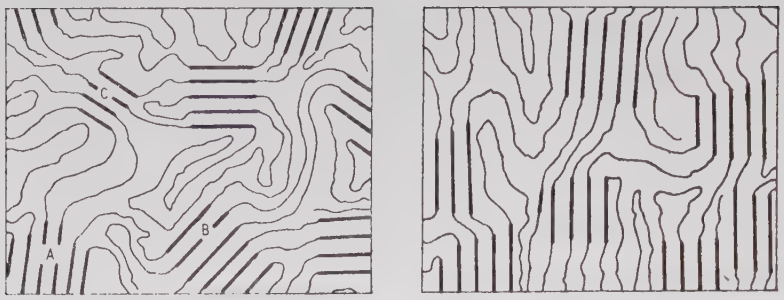


Fig. III-1 : Représentation schématique des chaînes de polyéthylène. A, B, C sont des zones cristallines.
a) polymère non étiré
b) polymère étiré.
D'après M. GORDON : High Polymer, London ILIFFE BOOKS Ltd, 1963.

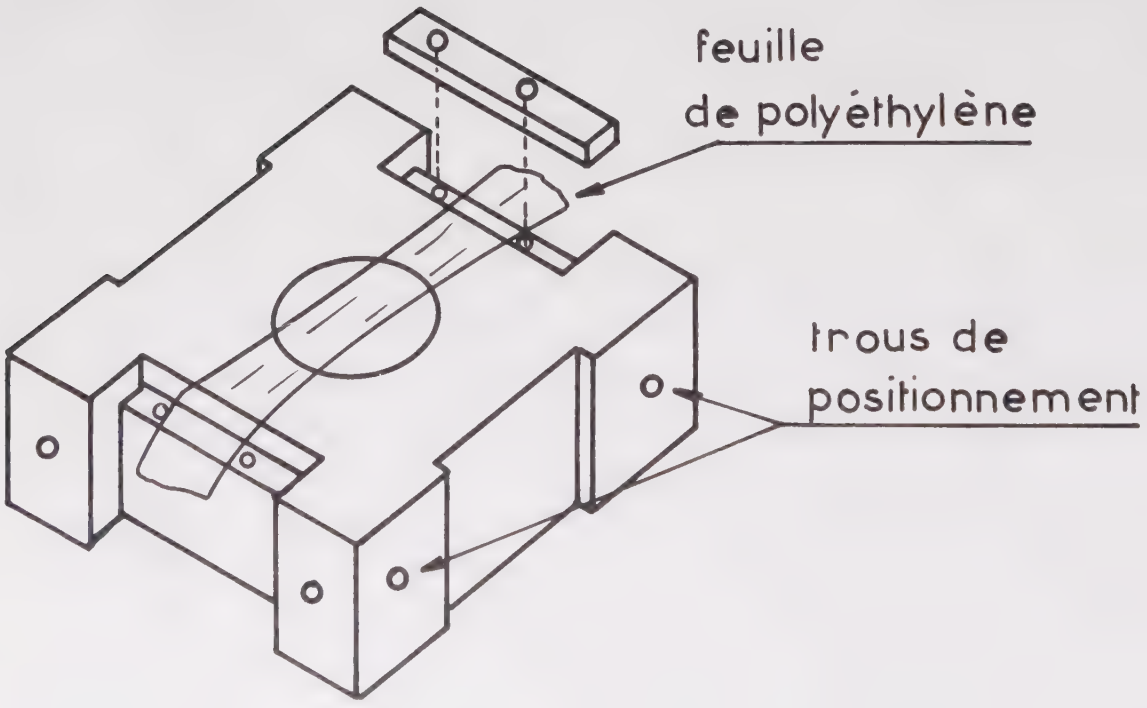


Fig. III-2 : Bloc de fixation des feuilles étirées de polyéthylène, utilisé pour les mesures de dichroïsme linéaire.

molécules de soluté incluses dans ce type de matrices.

Dans le cas où le soluté est un carbure aromatique non polaire, les forces d'interactions, qui se manifestent entre les chaînes de polymère et le soluté, sont principalement les forces de dispersion (forces de LONDON). Le mécanisme de l'inclusion de ces molécules conduisant à leur orientation dans la matrice de polymère peut donc être supposé étroitement lié aux propriétés de ce type d'interactions et, en particulier, à leur anisotropie optique d'une manière analogue à ce qui a été observé pour l'interaction carbures aromatiques - alcanes.

C'est ce que nous avons essayé de vérifier en étudiant théoriquement, à l'aide d'un modèle simple, et expérimentalement le degré d'orientation d'une quinzaine de carbures aromatiques inclus dans des feuilles de polyéthylène.

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

La qualité et la transparence du polyéthylène, matériau constituant certaines poches d'emballage, se sont révélées très suffisantes pour des mesures d'absorption. Le seul traitement que nous leur avons fait subir est un lavage par trempe pendant 24 h dans du chloroforme.

1°) Etirement du polymère

Afin d'opérer dans des matrices de polymère possédant des caractéristiques mécaniques identiques d'un échantillon à l'autre, toutes nos mesures ont été réalisées à l'aide d'échantillons découpés dans une même feuille. Chaque échantillon est étiré à la main. L'allongement, subi par le polyéthylène, est de l'ordre de 600 à 700 % environ. L'épaisseur passe de 10/100 mm à 5/100 mm après étirement.

Une difficulté majeure réside dans la reproductibilité du degré d'alignement des chaînes d'un échantillon à l'autre.

Des mesures du dichroïsme dans le domaine infra-rouge (186) ont montré que le degré d'alignement des chaînes de polymère augmentait avec l'allongement, jusqu'à un certain point seulement, puis restait constant pour des allongements supérieurs. Un résultat semblable est constaté dans la variation du dichroïsme des bandes de l'anthracène inclus dans le polymère (186). Le dichroïsme mesuré croît pour de faibles

étirements et reste pratiquement constant pour des allongements compris entre 400 et 700 %.

A la lumière de ces résultats, il semble que l'on puisse supposer que la reproductibilité du degré d'allongement des chaînes soit relativement bonne dès lors que l'étirement des feuilles de polyéthylène est supérieur à 400 %. Nous avons, pour notre part, constaté que la dispersion des valeurs du dichroïsme, mesuré pour un même soluté dans des échantillons différents, n'excédait pas 15 %.

2°) Dissolution des carbures aromatiques dans le polyéthylène

Contrairement à la pratique générale, nous avons procédé à la dissolution de carbures aromatiques dans le polyéthylène après que celui-ci ait été étiré. Bien que cette procédure conduise apparemment à des valeurs du dichroïsme très peu différentes de celles obtenues lorsque l'étirement est réalisé postérieurement à l'introduction du soluté, elle nous a semblé préférable dans la mesure où elle permet d'être certain que les sites occupés par les molécules de soluté correspondent à des configurations stables. Les feuilles de polyéthylène étiré sont fixées sur un support en acier inoxydable schématisé dans la figure III-2.

La dissolution est effectuée en immergeant l'ensemble dans une solution chloroformique du carbure aromatique étudié.

Les concentrations en soluté sont de l'ordre de 10^{-2} M/l et le temps de trempage, variable selon le soluté, est celui qui conduit à une densité optique comprise entre 0,2 et 2 dans la bande d'absorption mesurée. Nous avons vérifié que le dichroïsme était indépendant de la concentration, du moins dans ce domaine, à la précision de nos mesures. Chaque feuille est ensuite séchée et les cristaux déposés sur les faces sont éliminés par rinçage dans du méthanol ou de l'éthanol.

3°) Mesure du dichroïsme linéaire

L'appareillage est identique à celui utilisé dans le cas des matrices monocristallines d'alcane.

Les spectres sont enregistrés respectivement pour les deux orientations, parallèle et perpendiculaire, du vecteur de polarisation

par rapport à la direction de l'étirement.

Les absorbances sont obtenues par différence avec le spectre donné par l'échantillon avant l'introduction du soluté.

III - EVALUATION DU PARAMETRE DEFINISSANT LE DEGRE D'ORIENTATION

Soient O, x, y, z un référentiel cartésien lié à la molécule de soluté et θ_i et θ_j (i, j = x, y, z) les angles formés par les axes de ce référentiel avec la direction d'étirement.

Il est commode de définir une orientation moléculaire par rapport à une direction à l'aide d'un tenseur symétrique (188)dont chaque élément S_{ij} est une moyenne statistique angulaire et est défini par la relation :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} < 3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \delta_{ij} >$$

dans laquelle δ_{ij} est le symbole de KRONECKER.

Nous supposerons, d'une part que seul l'axe de plus grande polarisabilité (l'axe de symétrie $\overrightarrow{Oz}$ dans le cas des molécules de symétrie C_{2v} et D_{2h} que nous envisagerons) est orienté par rapport aux chaînes trans du polymère et, d'autre part, une répartition statistique des projections des axes $\overrightarrow{Ox}$ et $\overrightarrow{Oy}$ dans le plan perpendiculaire à l'axe d'étirement. En coordonnées polaires (fig. III-3), ce dernier point se traduit par la propriété :

$$< \sin^2 \varphi_z > = \frac{1}{2}$$

Dans ces conditions, le tenseur d'orientation peut être défini à l'aide d'un seul élément :

$$S_{zz} = \frac{1}{2} < 3 \cos^2 \theta_z - 1 >$$

Les moments de transition des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ de tous les composés aromatiques que nous avons étudiés ont leurs composantes dans le plan moléculaire et, pour la plupart d'entre eux, dirigés parallèlement ou perpendiculairement aux axes de symétrie. Nous supposerons négligeables les couplages vibroniques entre états de symétries différentes.

Dans le cas des bandes d'absorption dont le moment de transition $|M_z|$ a sa composante parallèle à l'axe $\overrightarrow{Oz}$, les absorbances, d, mesurées pour chacune des orientations de l'axe d'étirement, peuvent être

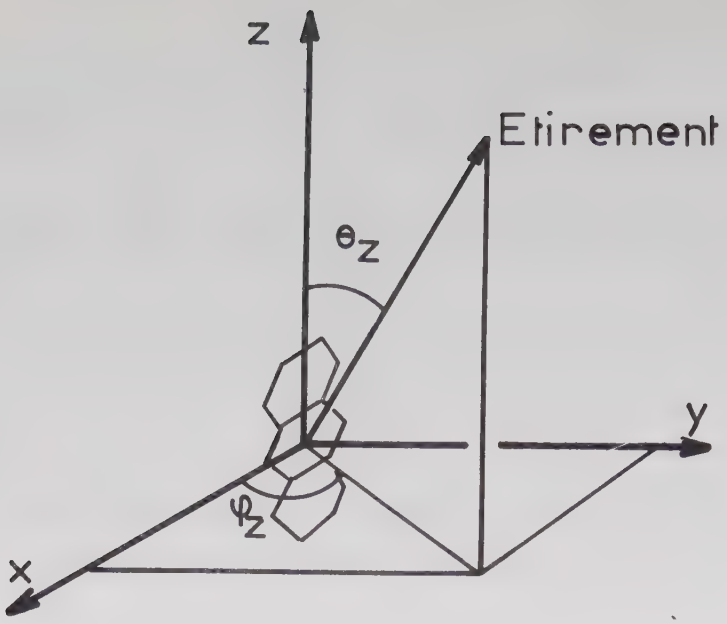


Figure III-3

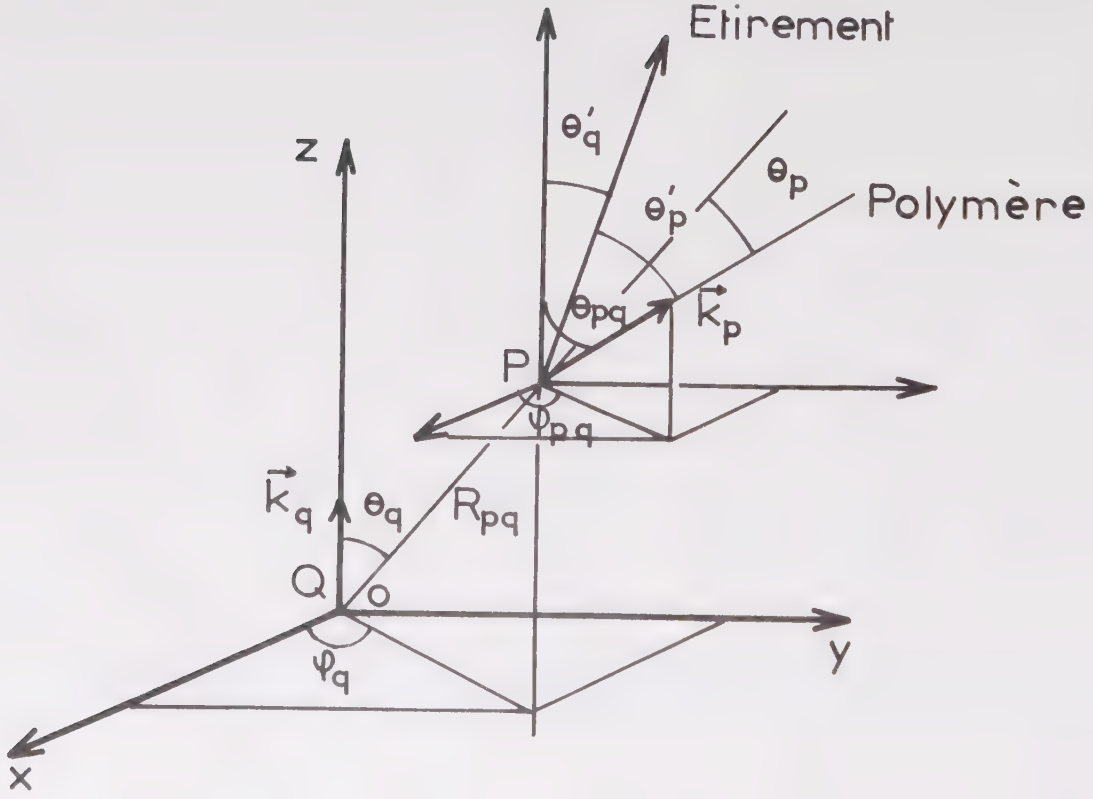


Figure III-4

mises sous la forme :

$$d_z^{\parallel} = A \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \cos^2 \theta_{nz}$$

$$d_z^{\perp} = A \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \sin^2 \theta_{nz} \sin^2 \varphi_{nz}$$

A est un facteur de proportionnalité dépendant de la force oscillatrice de la bande d'absorption, de la concentration et de l'épaisseur de l'échantillon. La sommation porte sur les N molécules de soluté.

On peut encore écrire :

$$d_z^{\perp} = A \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \sin^2 \varphi_{nz} - A \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \cos^2 \theta_{nz} \sin^2 \varphi_{nz}$$

soit encore :

$$d_z^{\parallel} = A < \cos^2 \theta_{nz} >$$

$$\text{et } d_z^{\perp} = \frac{A}{2} (1 - < \cos^2 \theta_{nz} >)$$

Désignons par $D_z = \frac{d_z^{\parallel}}{d_z^{\perp}}$ la valeur du dichroïsme mesuré pour la bande d'absorption considérée. En utilisant les relations précédentes, on montre aisément (189) que l'expression permettant d'obtenir le paramètre d'orientation à partir du dichroïsme mesuré est la suivante :

$$S_{zz} = \frac{D_z - 1}{2 + D_z}$$

IV - CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION ENTRE UN SOLUTE AROMATIQUE ET LES CHAINES TRANS DE POLYMERE

Nous avons calculé l'interaction anisotrope entre une molécule aromatique et le polymère en supposant :

a) que l'on pouvait négliger les interactions quadrupôle-dipôle induit et les termes supérieurs du potentiel d'interaction, en admettant que les interactions de dispersion étaient largement prépondérantes (189).

b) que les molécules de soluté étaient incluses dans des sites constitués principalement de portions de chaînes trans de polymère.

c) une symétrie axiale pour chacune des portions de chaînes trans de polymère.

L'étirement transforme le polymère en un milieu anisotrope uniaxe et confère une symétrie de rotation à la distribution des chaînes trans de polymère autour de l'axe d'étirement.

Soient $\vec{k}_q$ le vecteur unitaire porté par l'axe de plus grande polarisabilité $\vec{Oz}$ d'une molécule de soluté q et $\vec{k}_p$ le vecteur unitaire relatif à l'axe de symétrie axial d'une portion de chaîne trans de polymère (fig. III-4). D'après KIELICH (190), l'énergie de l'interaction de dispersion entre une molécule de soluté et une portion de chaîne trans, situées à une distance R_{pq} l'une de l'autre, peut s'écrire tensoriellement de la manière suivante :

$$U_{pq}^{disp.} = - \frac{h}{4} \frac{\nu_p \nu_q}{\nu_p + \nu_q} a_{ij}^{(q)} a_{kl}^{(p)} T_{ik}^{(pq)} T_{jl}^{(pq)} \qquad (1)$$

Dans cette expression :

- $a_{ij}^{(q)}$ est le tenseur de polarisabilité de la molécule de soluté q qui, en raison de la symétrie des molécules étudiées, s'écrit :

$$a_{ij}^{(q)} = \begin{vmatrix} a_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & a_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz} \end{vmatrix}$$

- $a_{kl}^{(p)}$ est le tenseur de polarisabilité associé à la portion de chaîne trans p de polymère. Pour une molécule de symétrie axiale (190) :

$$a_{kl}^{(p)} = a_p (1 - K_p) \delta_{kl} + 3 a_p K_p \overrightarrow{k_k^{(p)}} \overrightarrow{k_l^{(p)}}$$

où a_p représente la polarisabilité moyenne isotrope, $\overrightarrow{k_k^{(p)}}$ et $\overrightarrow{k_l^{(p)}}$ sont les composantes de l'axe de symétrie dans le référentiel O, $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ et K_p le paramètre de l'anisotropie optique naturelle de LANGEVIN.

- $T_{ik}^{(pq)}$ et $T_{jl}^{(pq)}$ sont des tenseurs géométriques de la forme :

$$T_{ik}^{(pq)} = - (3 R_i R_k - R^2 \delta_{ik}) \frac{1}{R_{pq}^5}$$

- ν_p et ν_q sont les potentiels d'ionisation.

Ces relations, portées dans [1] conduisent à une expression de l'énergie d'interaction de la forme :

$$U_{pq}^{disp.} = \frac{3h}{4R_{pq}^6} \frac{\nu_p \nu_q}{\nu_p + \nu_q} a_p \left\{ \left[(1 - K_p) + 9 K_p \cos^2 \theta_p \right] (a_{xx}^q \sin^2 \theta_q \cos^2 \varphi_q \right.$$

$$+ a_{yy}^q \sin^2 \theta_q \sin^2 \varphi_q + a_{zz}^q \cos^2 \theta_q) + a_q (1 - K_p)$$

$$+ K_p \left[(a_{xx}^q \sin^2 \theta_{pq} \cos^2 \varphi_{pq} + a_{yy}^q \sin^2 \theta_{pq} \sin^2 \varphi_q + a_{zz}^q \cos^2 \theta_{pq}) \right.$$

$$- 6 \cos \theta_p (a_{xx}^q \sin \theta_q \sin \theta_{pq} \cos \varphi_q \cos \varphi_{pq} + a_{yy}^q \sin \theta_{pq} \sin \varphi_q \sin \varphi_{pq}$$

$$\left. \left. + a_{zz}^q \cos \theta_q \cos \theta_{pq}) \right] \right\}$$

L'énergie d'interaction totale à laquelle est soumis le soluté est égale à la somme des énergies d'interactions de la molécule de soluté avec les M portions de chaînes trans qui l'environnent.

Compte tenu de la symétrie axiale de l'environnement et de l'orientation statistique supposée des axes $\overrightarrow{Ox}$ et $\overrightarrow{Oy}$ de la molécule de soluté, les angles θ_q, θ_{pq}, φ_q et φ_{pq} seront tels que :

$$< \sin^2 \theta_q > = < \sin^2 \theta_{pq} > = \frac{2}{3}$$

$$< \cos^2 \theta_q > = < \cos^2 \theta_p > = \frac{1}{3}$$

$$< \sin^2 \varphi_q > = < \sin^2 \varphi_{pq} > = \frac{1}{2}$$

Dans ces conditions, pour toute molécule q dans le polymère, on trouve :

$$U_q^{disp.} = \frac{3}{4} \left[2a_q (1 + K_p) + \frac{1}{2} < 3 \cos^2 \theta_{pq} - 1 > (a_{zz}^{(q)} - a_q) \right] \sum_{p=1}^{M} \frac{\nu_p \nu_q}{\nu_p + \nu_q} \frac{a_p}{R_{pq}^6}$$

Soient θ_q' et θ_p' les angles que forment respectivement l'axe moléculaire $\overrightarrow{Oz}$ et l'axe de symétrie axiale du polymère avec l'axe d'étirement (fig. III-3). Il est possible d'exprimer $\cos^2 \theta_{pq}$ à l'aide de ces angles. La valeur de l'énergie obtenue peut alors être formulée à l'aide du paramètre d'orientation S_p décrivant le degré d'orientation des chaînes trans de polymère :

$$S_p = \frac{1}{2} < 3 \cos^2 \theta_p' - 1 >$$

et : $$U_q^{disp.} = \left[2a_q (1 + K_p) + \frac{1}{2} S_p (3 \cos^2 \theta_q' - 1)(a_{zz}^q - a_q) \right] \mathcal{D} \qquad (2)$$

avec $\mathcal{D} = \sum_{p=1}^{M} \frac{\nu_p \nu_q}{\nu_p + \nu_q} \frac{a_p}{R_{pq}^6}$.

L'orientation moyenne des molécules de soluté peut ensuite être calculée par application de la définition de la moyenne statistique de BOLTZMANN (188) :

$$S_{zz} = \frac{1}{2} < 3 \cos^2 \theta'_q - 1 > = \frac{1}{2} \frac{\int_o^{\pi} \int_o^{2\pi} (3\cos^2 \theta'_q - 1)\, e^{-\frac{U_q}{kT}} \sin\theta \, d\varphi \, d\theta}{\int_o^{\pi} \int_o^{2\pi} e^{-\frac{U_q}{kT}} \sin\theta \, d\varphi \, d\theta}$$

(3)

L'expression (2) fait ressortir que l'énergie d'interaction que nous avons évaluée dépend de deux termes. Le premier est fonction de la polarisabilité isotrope du soluté, le deuxième de son anisotropie K_a, exprimée sous la forme :

$$K_a = a^q_{zz} - a_q = \frac{1}{3} \left[2\, a^q_{zz} - (a^q_{xx} + a^q_{yy}) \right] \qquad (4)$$

Ce terme exprime la contribution des interactions de LONDON à l'orientation des composés aromatiques par rapport aux chaînes de polymère.

Nous retrouvons ici un résultat très semblable à celui obtenu par SACKMANN (189) pour le calcul de l'énergie d'interactions d'un carbone aromatique avec des molécules d'un cristal liquide nématique orienté par un champ électrique.

Cet auteur montre que, dans ce cas, le paramètre d'orientation dépend également de l'anisotropie naturelle de la molécule de soluté exprimée par la fonction (4). Faute de pouvoir obtenir une expression littérale de la relation (3), nous pouvons cependant en déduire que, dans le cadre de nos hypothèses, le paramètre d'orientation S_{zz} des carbures aromatiques dissous dans le polyéthylène étiré doit être, sinon proportionnel, du moins fonction de l'anisotropie K_a du soluté.

C'est ce que nous allons essayer de vérifier à partir des résultats expérimentaux.

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Dans la figure III-5, nous avons porté les valeurs de S_{zz} en fonction de 3 K_a, pour chacun des composés étudiés. Bien que très approximative, une corrélation se manifeste cependant entre ces couples de valeurs, démontrant la prépondérance des forces d'interactions de dispersion.

Pour expliquer les écarts par rapport à nos prévisions théoriques, il est possible d'avancer plusieurs hypothèses.

Les valeurs des polarisabilités auxquelles nous nous sommes référés sont issues de divers travaux (191)(192) (193) et ont été déterminées à l'aide de méthodes différentes, ce qui exclut une bonne cohérence entre les résultats. Au lieu d'utiliser K_a, nous avons comparé S_{zz} avec les valeurs de l'anisotropie moléculaire, γ^2, qui présentent l'avantage d'être obtenues par une même méthode expérimentale et qui sont susceptibles, comme K_a, de donner une représentation convenable de l'anisotropie des molécules. Or, dans ce cas, on observe également une assez mauvaise corrélation (tableau III-1). On doit alors envisager que des facteurs, autres que les forces de dispersion, participent, d'une manière non négligeable, au piégeage des molécules aromatiques dans le polymère. Parmi ceux-ci, nous retiendrons les forces d'interactions quadrupôle-dipôle induit que nous avons négligées et surtout les forces de répulsion qui pourraient jouer un rôle très important.

Dans notre modèle, nous avons considéré des sites idéaux construits autour des molécules de soluté et dans lesquels celles-ci sont essentiellement entourées de chaînes trans. En réalité, ces sites ont probablement des structures très diverses et on peut supposer que l'énergie de stabilisation et la disposition géométrique adoptée par les molécules dans chacun d'eux sont schématiquement un compromis entre les forces attractives (dispersion, électrostatiques) et les forces répulsives (186).

Dans cette hypothèse, la forme globale de la molécule serait susceptible de jouer, par l'intermédiaire des forces de répulsion, un rôle important.

Des expériences, réalisées en ce sens par THULSTRUP et Coll. (186), confirment ce point de vue mais montrent malheureusement que les

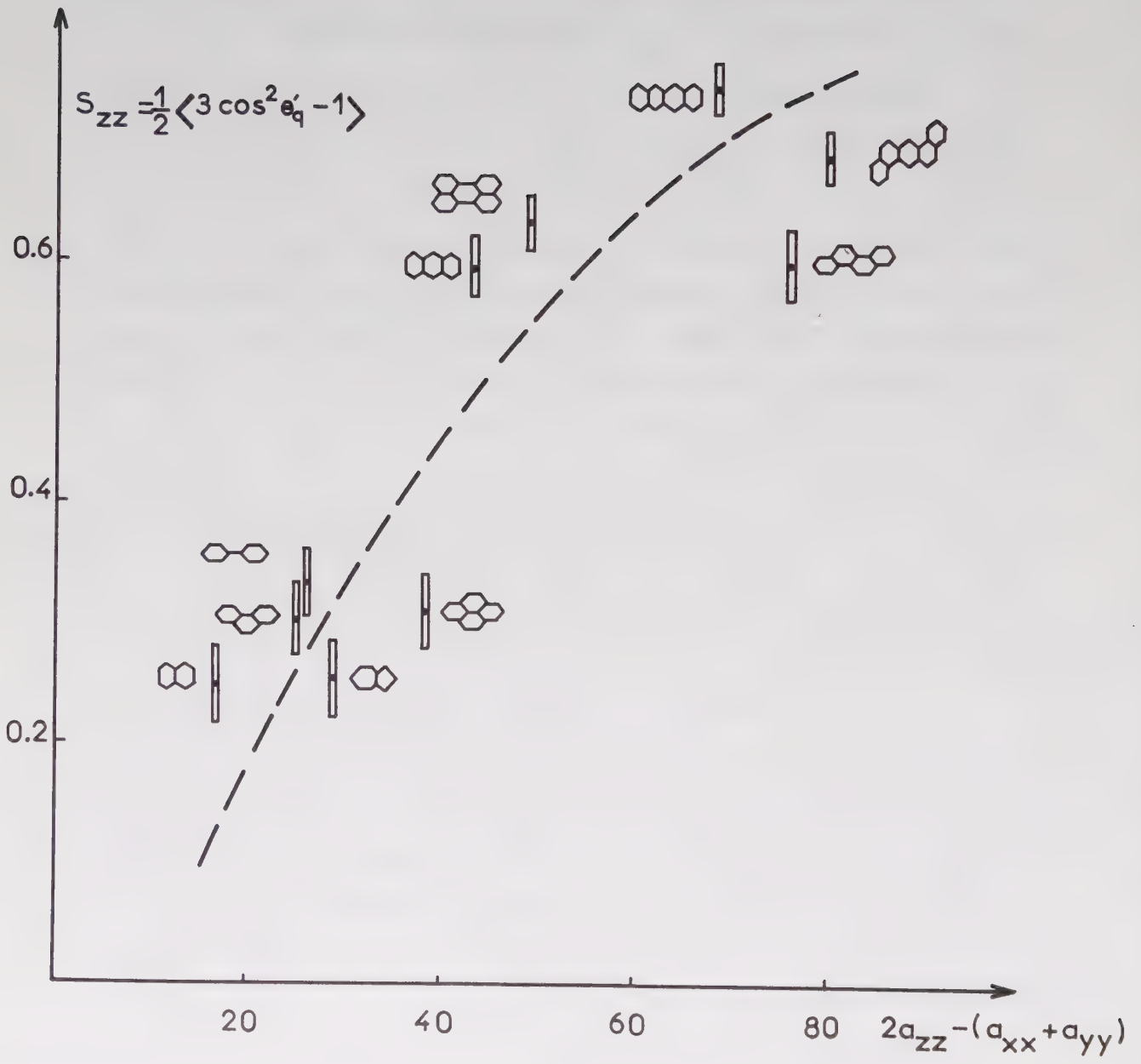

$S_{zz} = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta'_q - 1\rangle$
0.6
0.4
0.2
20
40
60
80
$2a_{zz} - (a_{xx} + a_{yy})$

Figure III-5

	D_z	$S_{zz} \times 10^3$	α^q_{xx}	α^q_{yy}	α^q_{zz} ($Å^3$)	Réf.	$3K_a$ ($Å^3$)	γ^2 ($Å^6$)	Réf.	$\lambda_{Max.}$ (nm)
Naphtalène	1,90	230 ± 34	12	8*	18	(191)	16	219	(194)	224
Anthracène	5,40	591 ± 28	32,5	10,8	43,2	(192)	43,1	760	(194)	256
Tétracène	8,85	722 ± 21	46,3	13,5	64,5	(189)	68,2	-		279
Biphényle	2,51	335 ± 33	12	8*	23	(191)	24	208	(195)	254
Chrysène	5,42	595 ± 28	34,7	14,3	63,7	(189)	76,4	-		272
Phénanthrène	2,30	301 ± 34	25	10*	30	(191)	25	565	(196)	255
Pérylène	6,10	630 ± 22	37	16	51	(189)	49			442
Pyrène	2,29	300 ± 34	32	13	41	(189)	39	1250	**	243
Azulène	1,90	231 ± 38	13	8*	25,1	(193)	29,2	-		283
Acridine	4,43	532 ± 29	-	-	-		-	850	(196)	252,5
Coronène	1,53	150 ± 40	-	-	-		-	-	-	305
Acénaphtène	1,56	154 ± 40	-	-	-		-	485	**	291
Dibenzo(a,h) anthracène	7,38	680 ± 22	28	14	65	(191)	80	3620	(197)	302
Triphénylène	1,54	152 ± 40	-	-	-		-	831	(198)	260

* Valeur supposée - ** mesurée par nous-mêmes

Tableau III-1

paramètres permettant de tenir compte de la forme de la molécule de soluté sont difficiles à définir.

VI - CONCLUSION

Par mesure du dichroïsme linéaire dans le proche U.V., nous avons réalisé une étude de l'orientation de quelques carbures aromatiques dissous dans du polyéthylène étiré. Cette étude, couplée à un traitement théorique simple, nous a permis d'estimer qualitativement la contribution relative des forces d'interactions de dispersion dans le mécanisme de l'orientation des molécules de soluté dans le polymère. Nos résultats mettent en évidence la prépondérance de ce type d'interactions qui conduit à orienter les molécules aromatiques de telle sorte que leurs axes de plus grande polarisabilité soient parallèles à la direction d'allongement des chaînes trans du polymère d'une manière analogue à ce qui avait été observé avec les alcanes.

Nos résultats mettent cependant l'accent sur l'importance d'autres facteurs. En particulier, nous avons avancé l'hypothèse d'une intervention non négligeable des forces de répulsion qui, dans certains cas, pourraient s'opposer, dans une large mesure, aux forces de dispersion.

--- oOo ---

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

Dans cette deuxième partie, nous nous sommes principalement attachés à étudier le rôle joué par les forces de dispersion (ou forces de LONDON) dans l'interaction entre les carbures aromatiques polynucléaires non polaires et les alcanes.

La mesure et l'interprétation des déplacements spectraux des bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ de carbures aromatiques en solution dans les alcanes normaux et ramifiés nous ont conduit à montrer que cette technique permettait de mettre en évidence l'anisotropie de l'interaction entre ces molécules.

L'étude de l'état de dispersion des molécules de naphtalène et d'anthracène dans des monocristaux de n-heptane et de n-nonane par absorption en lumière polarisée d'une part et, d'autre part, la mesure du dichroïsme des bandes d'absorption de carbures aromatiques inclus dans des feuilles de polyéthylène étiré, nous ont permis, en outre, de constater que les molécules de carbures aromatiques ont tendance à s'orienter de manière à ce que leurs axes de plus grande polarisabilité soient parallèles à la direction d'allongement des chaînes trans d'alcane. Ce résultat va de pair avec la prépondérance des forces d'interaction de dispersion et met en évidence le fait que le caractère anisotrope de ces interactions peut conduire, dans certains cas, à une orientation mutuelle d'espèces moléculaires telles que les chaînes aliphatiques et les carbures aromatiques.

CONCLUSION GENERALE

L'objet principal de notre travail a été l'application de la spectroscopie électronique à l'étude des interactions moléculaires faibles. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude des interactions électrostatiques responsables des déplacements des bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ de la parabenzoquinone, du paradinitrobenzène et du paradichlorobenzène dont les moments dipolaires sont nuls pour des raisons de symétrie. Nous avons montré que les déplacements observés s'interprètent aisément, sur la base de la théorie de Mc RAE, en faisant intervenir les moments dipolaires partiels liés aux groupements substituants.

Ce premier travail nous ayant familiarisés avec la théorie des déplacements des bandes et avec ses applications, nous avons abordé l'étude de l'orientation des molécules de solvant autour d'un soluté dans les cas particuliers de composés aromatiques dissous dans des hydrocarbures aliphatiques. Notre analyse nous a permis de montrer que les déplacements des bandes d'absorption des carbures aromatiques (naphtalène, anthracène, tétracène), dissous dans les alcanes normaux, sont compatibles avec une structuration locale de l'environnement des molécules de soluté. Tout se passe, en effet, comme si les noyaux aromatiques interréagissaient préférentiellement avec les chaînes carbonées dont la configuration serait celle correspondant à la forme la plus allongée (configuration trans). Une brève étude théorique confirme cette hypothèse.

La suite de notre travail a été essentiellement consacrée à apporter des preuves expérimentales supplémentaires de cette propriété et, principalement, à préciser l'orientation privilégiée entre les motifs aromatiques et les chaînes aliphatiques qu'elle serait susceptible de favoriser.

Les expériences que nous avons effectuées nous ont permis de montrer que le caractère anisotrope des interactions étudiées se mani-

feste particulièrement en solution solide cristalline et en milieu polymérisé (chaînes $-(CH_2)_n-$ du polyéthylène) par une tendance à une orientation parallèle des axes de plus grande polarisabilité des molécules de carbures aromatiques et des chaînes trans aliphatiques. L'interprétation de nos résultats nous a conduits à mettre en évidence le rôle important joué par les forces de dispersion dans ce type d'interactions orientées.

Les résultats que nous avons obtenus complètent ceux obtenus par ailleurs par l'étude de la diffusion Rayleigh dépolarisée de solutions de carbures aromatiques dans les alcanes. Ils confirment que les interactions orientées sont susceptibles de jouer un rôle important dans l'interprétation d'un certain nombre de phénomènes biologiques et, notamment, en accord avec le modèle de membrane proposé par BOTHOREL et LUSSAN, dans les mécanismes de perturbation de la structure des membranes par les carbures aromatiques.

B I B L I O G R A P H I E

(1) - P. BOTHOREL, C. SUCH, C. CLEMENT - J. Chim. Phys., 1972, 69, 1453.

(2) - N.S. BAYLISS, E.G. Mc RAE - J. Phys. Chem., 1954, 58, 1002.

(3) - P. BOTHOREL, C. LUSSAN - C. R. Acad. Sci. Paris, 1968, 266, 2492.

(4) - C. SUCH, C. CLEMENT, P. BOTHOREL - C. R. Acad. Sci. Paris, 1970, 271, 228.

C. SUCH - Thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1970.

(5) - S. BRATOZ - voir réf. (12) p. 29.

(6) - R.S. MULLIKEN - J. Phys. Chem., 1952, 56, 801.

(7) - B. PULLMAN, P. CLAVERIE, J. CAILLET - Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1966, 55, 905.

(8) - G.C. PIMENTEL, A.L. McCLELLAN, "The hydrogen bond", W.H. FREEMAN and Company, San Francisco and London, 1960.

(9) - H.C. LONGUET-HIGGINS - J. Chim. Phys., 1964, 61, 13.

(10) - F. LONDON - J. Phys. Chem., 1942, 46, 305.

(11) - H.C. LONGUET-HIGGINS - Proc. Roy. Soc., 1956, A235, 537.

(12) - "Fondements théoriques des recherches sur les actions intermoléculaires" - Colloque de Bordeaux, 1965, Ed. C.N.R.S. (1966).

(13) - B. PULLMAN - "Molecular associations in biology", Acad. Press, New York (1968).

(14) - H. MARGENAU, N. KESTNER - "Theory of Intermolecular Forces", Pergamon Press, London, 1967.

(15) - M. KASHA - Disc. Faraday Soc., 1950, n° 9, 14.

(16) - H. McCONNELL - J. Chem. Phys., 1952, 20, 700.

(17) - L.G.S. BROOKER et Coll. - J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5350.

(18) - H.E. UNGNADE - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 432.

(19) - N.D. COGGESHALL, E.M. LANG. - J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 3283.

(20) - S.E. SHEPPARD - Rev. Mod. Phys., 1942, 14, 303.

(21) - A.L. LE ROSEN, C.E. REID - J. Chem. Phys., 1952, 20, 233.

(22) - W. WEST, A.L. GEDDES - J. Phys. Chem., 1964, 68, 837.

(23) - M.B. LEDGER, P. SUPPAN - Spect. Acta, 1967, 23A, 641.

(24) - E.G. Mc RAE - J. Phys. Chem., 1957, 61, 562.

(25) - L.H. JONES, R.M. BADGER - J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3132.
N.S. BAYLISS, A.R.H. COLE, L.H. LITTLE - Austral. J. Chem., 1955, 8, 26.
J. LASCOMBE - Thèse Bordeaux, 1960.

(26) - S. WINSTEIN, E. GRUNWALD, H.W. JONES - J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2700.

(27) - E. M. KOSOWER - J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 3253.

(28) - J.E. DUBOIS, E. GOETZ, A. BIENVENUE - Spect. Acta, 1964, 20, 1815.
J.E. DUBOIS, A. BARBI - J. Chim. Phys., 1968, 65, 377.

(29) - P.E. PHILLIPSON - Phys. Rev., 1962, 125, 1981.
N.R. KESTNER, O. SINANOGLU - J. Chem. Phys., 1966, 45, 194.

(30) - S. BESNAINOU, R. PRAT, S. BRATOZ - J. Chim. Phys., 1964, 61, 222.

(31) - T. ORLANDO - Thèse 3ème cycle, Paris, 1969.

(32) - F. LONDON - Trans. Faraday Soc., 1937, 33, 8.

(33) - H. MARGENAU - Rev. Mod. Phys., 1939, 11, 1.

(34) - P. CLAVERIE - Réf. (13) p. 115.

(35) - P. CLAVERIE, R. REIN - Intern. J. Quant. Chem., 1969, 3, 537.

(36) - Y. OOSHIKA - J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, 594.

(37) - H.C. LONGUET-HIGGINS, J.A. POPLE - J. Chem. Phys., 1957, 27, 192.

(38) - N. MATAGA, Y. KAIFU, M. KOIZUMI - Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, 465.

(39) - E. LIPPERT, F. MOLL - Z. Electrochem., 1954, 58, 718.
E. LIPPERT - Angew. Chem., 1961, 73, 695.

(40) - N.G. BAKHSHIEV - Optics and Spect., 1961, 10, 379.
N.G. BAKHSHIEV - Optics and Spect., 1969, 27, 20.

(41a) - W. LIPTAY - Z. Naturforsch., 1965, 20a, 1441.

(41b) - W. LIPTAY - "Modern quantum chemistry", 1965, II, New York and London, p. 173.

(42) - S. BASU - Adv. Quantum Chem., 1964, 1, 145.

(43) - L. BILOT, A. KAWSKI - Z. Naturforsh., 1963, 18a, 256.

(44) - R.A. MARCUS - J. Chem. Phys., 1965, 43, 1261.

(45) - L. ONSAGER - J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1486.

(46) - J.O. HIRSCHFELDER - Chem. Phys. Letters, 1967, 1, 325 et 363.

(47) - R. REIN, P. CLAVERIE, M. POLLAK - Inter. J. of Quantum Chem., 1968, 2, 129.

(48) - M.J. HURON, P. CLAVERIE - Chem. Phys. Letters, 1969, 4, 429.

(49) - C.J.F. BOTTCHER - "Theory of electric polarization", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1952.

(50) - Réf. 49 p. 206.

(51) - P. DEBYE - Physik Z., 1912, 13, 97.

(52) - M.E. BAUR, M. NICOL - J. Chem. Phys., 1966, 44, 3337.

(53) - M. NICOL, J. SWAIN, Y.Y. SHUM, R. MERIN, R.H.H. CHEN - J. Chem. Phys., 1968, 48, 3587.

(54) - J.C. POWLES, C.P. SMYTH - "Physical Methods of Organic Chemistry", p. 2497, A. WEISSBERGER, Intersciences Publishers, New York.

(55) - A. CHAMMA - Thèse 3ème cycle, Montpellier 1969.

(56) - J.G. KIRKWOOD - J. Chem. Phys., 1939, 7, 911.

(57) - H. FRÖLICH - "Theory of Dielectrics", Clarendon Press, Oxford, 1949.

(58) - F.E. HARRIS, B.J. ALDER - J. Chem. Phys., 1953, 21, 1031.

(59) - H. FRÖLICH - J. Chem. Phys., 1954, 22, 1804.

(60) - F.E. HARRIS, B.J. ALDER - J. Chem. Phys., 1954, 22, 1806.

(61) - M. LAMOTTE, J. JOUSSOT-DUBIEN - J. Chim. Phys., 1969, 60, 161.

(62) - G.A. GERHOLD, E. MILLER - J. Phys. Chem., 1968, 72, 2737.

(63) - H. KUHN, A. SCHWEIG - Chem. Phys. Letters, 1967, 1, 255.

(64) - T. ABE - Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, 38, 1314.

(65) - M. ITO, K. INUZUKA, S. IMANISHI - J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 1317.

(66) - E.R. SMITH, A. MARYOTT - Table of dielectric constants of pure liquids, N.B.S., 514 (1951).

(67) - G. LAUNAY, B. WOJTKOWIAK - Bull. Soc. Chim. de France, 1969, n° 9, 3036.

(68) - T. ABE - Bull. Chem. Soc. of Japan, 1967, 40, 1571.

(69) - T. ABE - Bull. Chem. Soc. of Japan, 1965, 39, 936.

(70) - C. MUGIYA, H. BABA - Bull. Chem. Soc. of Japan, 1967, 40, 2201.

(71) - V.W. ROBERTSON, A.D. KING, O.E. WEIGANG, Jr. - J. Chem. Phys., 1961, 35, 464.

(72) - L.G.S. BROOKER, A.C. CRAIG, D.W. HESELTINE, P.W. JENKINS, L.L. LINCOLN - J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2443.

(73) - "Theory and Applications of U.V. Spectroscopy", H.H. JAFFE, M. ORCHIN, 1962, John Wiley and Sons, New York.

(74) - N.S. BAYLISS, E. McRAE - J. Phys. Chem., 1954, 58, 1006.

(75) - C.N.R. RAO, A. BALASUBRAMANIAN - Spectrochim. Acta, 1962, 18, 1337.

(76) - T. ABE - Bull. Chem. Soc. of Japan, 1966, 39, 936.

(77) - O.E. WEIGANG, D.D. WILD - J. Chem. Phys., 1962, 37, 1180.

(78) - N.G. BAKHSHIEV, O.P. GIRIN, I.V. PITERSKAYA - Optics and Spectroscopy, 1968, 24, 483.

(79) - G.J. BREALY, M. KASHA - J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 4462.

(80) - G.C. PIMENTEL - J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 3323.

(81) - H. McCONNELL - J. Chem. Phys., 1952, 20, 700.

(82) - M. LAMOTTE, G.A. GERHOLD, J. JOUSSOT-DUBIEN - J. Chim. Phys., 1970, 67, 2006.

(83) - E.N. DI CARLO, C.P. SMYTH - J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 1128

(84) - H.P. TROMMSDORFF - J. Chem. Phys., 1972, 56, 5358.
C. LEIBOVICI - Thèse, Bordeaux 1967.

(85) - A. SADO - Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, 35, 1514.

(86) - E. LIPPERT - Z. Electrochem., 1957, 61, 962.

(87) - A. SCHWEIG - Chem. Phys. Letters, 1969, 3, 542.

(88) - N.S. BAYLISS - J. Chem. Phys., 1950, 18, 292.

(89) - D.F. EVANS - Proc. Roy. Soc. London, 1960, A255, 55.

(90) - O.E. WEIGANG - J. Chem. Phys., 1960, 33, 892.

(91) - "Probabilités, erreurs" - BOREL, E. DELTHEIL, R. HURON, Armand Colin (1954), p. 183, chapitre VI.

(92) - W.E. DEMING - "Statistical Adjustment of Data", John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. 1938.

(93) - D. YORK - Canad. J. of Physics, 1966, 44, 1079.

(94) - G.A. GERHOLD - Amer. J. Physics, 1969, 37, 156.

(95) - Quantum Chemistry Program Exchange, Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, Ind. 47401.

(96) - J.A. POPLE, G.A. SEGAL - J. Chem. Phys., 1965, 43, 5136.

(97) - R.D. BROWN, B.A.W. COLLER - Theoret. Chim. Acta, 1967, 7, 259.

(98) - M.D. NEWTON, P.P. ADER - J. Chem. Soc., 1966, 88, 2367.

(99) - D.N. TURNER - J. Chem. Soc., B, 1968, 22.

(100) - S. NAGAKURA, M. KOJIMA, Y. MARUYAMA - J. Mol. Spect., 1964, 13, 174.

(101) - M. BONNET - Theoret. Chim. Acta, 1968, 11, 361.

(102) - M. BONNAFOUS, F.M. LABARRE - J. Chim. Phys., 1970, 67, 1657.

(103) - A. McCLELLAN - "Tables of experimentales dipoles moments", W.H. FREEMAN and Company, San Francisco and London.

(104) - C. LEIBOVICI - Communication privée.

(105) - O. CHALVET, C. LEIBOVICI - Theoret. Chim. Acta, 1969, 14, 65.

(106) - V. GRIGNARD - "Traité de Chimie Organique", Tome IV, Paris, Masson 1936.

(107) - J.N. MURRELL - "The theory of the electronic spectra of organic molecules", John Wiley and Sons Inc., New York, 1963.

(108) - R.S. MULLIKEN - J. Chem. Phys., 1939, 7, 14.

(109) - C.P. SMYTH - "Dielectric Behavior and Structure", McGRAWW HILL, 1955, p. 255.

(110) - D. DECROOCQ - Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, p. 127.

(111) - J. TIMMERMAN - "Physical-Chemical Constants", Vol. II, Interscience, 1959.

(112) - J. MIDWINTER, P. SUPPAN - Spectroch. Acta, 1969, 25A, 953.

(113) - M.J. WALKER, T.W. BEDNAR, R. LUMRY - J. Chem. Phys., 1967, 47, 1020.

(114) - F. AUFAUVRE - Thèse Clermont-Ferrand, 1969.

(115) - S. BESNAINOU - J. Chim. Phys., 1970, 67, 1824.

(116) - M.B. LEDGER, P. SUPPAN - Spectrochim. Acta, 1967, 23A, 3007.

(117) - M.B. LEDGER, P. SUPPAN - Spectrochim. Acta, 1967, 23A, 641.

(118) - MEALLIER - Thèse Lyon, 1971.

(119) - A.D. BUCKINGHAM - Quart. Rev. Chem. Soc., 1959, 13, 183.

(120) - M.J. MANTIONE - Thèse Paris, 1971.

(121) - I.B. BERLMAN - J. of Phys. Chem., 1970, 74, 3085.

(122) - E. DULOS - Thèse 3ème Cycle, Bordeaux, 1970.

(123) - E.V. SHPOL'SKII - Optika i Spektr., 1958, 4, 620.

(124) - E.V. SHPOL'SKII - Soviet Phys. Usp., 1962, 5, 522 et Réf. citées.

(125) - E.V. SHPOL'SKII - Soviet Phys. Usp., 1963, 6, 411 et Réf. citées.

(126) - Y. MEYER - Thèse 3ème Cycle, Bordeaux, 1960.

(127) - G. DUROCHER, S. LEACH - J. Chim. Phys., 1969, 66, 628.

(128) - T.N. BOLOTNIKOVA - Optics and Spect., 1959, 7, 138.

(129) - K.K. REBANE, V.V. KHIZHNYAKOV - Optics and Spect., 1963, 14, 262.

(130) - S. LEACH, R. LOPEZ-DELGADO, L. GRAJCAR - J. Chim. Phys., 1966, 63, 194.

(131) - E.G. MOISYA, L.G. MAZUROK - Optics and Spect., 1970, 28, 127.

(132) - S. LEACH - J. de Phys., 1967, 28, C3-134.

(133) - T.N. BOLOTNIKOVA, L.A. KLIMOVA, G.N. NERSESOVA, L.F. UTKINA - Optics and Spect., 1966, 21, 237.

(134) - C. PFISTER, J. KAHANE-PAILLOUS - J. Chim. Phys., 1968, 65, 876.

(135) - T.N. BOLOTNIKOVA, Y.I. GLUSHKOV - Optics and Spect., 1970, 28, 612.

(136) - E.F. HAUGH, J.O. HIRSCHFELDER - J. Chem. Phys., 1955, 23, 1778.

(137) - W. ROBINSON - J. Mol. Spectry., 1961, 6, 58.

(138) - J.R. PLATT - J. Chem. Phys., 1949, 17, 484.

(139) - R. PARISER - J. Chem. Phys., 1956, 25, 1112.

(140) - W.W. ROBERTSON, O.E. WEIGANG, Jr., F.A. MATSEN - J. of Molecular Spect., 1957, 1, 1.

(141) - A. MÜLLER - Proc. Royal Soc., A, 1929, 124, 317.

(142) - J.R. PLATT - J. Chem. Phys., 1949, 17, 484.

(143) - G.W. STEWART - Phys. Rev., 1928, 31, 174.

(144) - B.E. WARREN - Phys. Rev., 1933, 44, 969.

(145) - P. BOTHOREL - J. Colloïd Sci., 1968, 27, 529.

(146) - P. BOTHOREL, C. CLEMENT, P. MARAVAL - C. R. Acad. Sci. Paris, 1967, 265, 1068.

(147) - A. UNANUE, P. BOTHOREL - Bull. Soc. Chim., 1965, 2927.

(148) - A. PACAULT, J. HOARAU - C. R. Acad. Sci., 1951, 233, 689.
A. PACAULT - Bull. Soc. Chim., 1950, 77, 1270.

(149) - M. PAGES-FLON, N.P. BUU-HOI, R. DAUDEL - C. R. Acad. Sci., 1953, 236, 2182.

(150) - C. GARDERE - Thèse 3ème Cycle, Bordeaux, 1966.

(151) - C.Y. WU, J.R. LOMBARDI - J. Chem. Phys., 1971, 55, 1997.

(152) - D. ROBERT, C. GIRARDET, L. GALATRY - Chem. Phys. Letters, 1969, 3, 102.

(153) - C. GIRARDET, D. ROBERT - J. Mol. Structure, 1971, 7, 31.

(154) - C. GIRARDET, D. ROBERT, L. GALATRY - C. R. Acad. Sci. Paris, 1970, 270, 481.

(155) - R.M. HERMAN - J. Chem. Phys., 1966, 44, 1346.

(156) - M.J. HURON, P. CLAVERIE - Chem. Phys. Letters, 1969, 4, 429.

(157) - M.J. HURON, P. CLAVERIE - Chem. Phys. Letters, 1971, 9, 194.

(158) - M.J. MANTIONE - Theoret. Chim. Acta, 1968, 11, 119.

(159) - Réf. 13, p. 411.

(160) - J.N. MURRELL, G. SHAW - J. Chem. Phys., 1967, 46, 1768.

(161) - A.I. KITAYGORODSKY - Tetahedron, 1961, 14, 230.

(162) - P. CLAVERIE - Communication privée.

(163) - P. BOTHOREL, E. DULOS, J.P. DESMAZES, B. LE GRIVES - C. R. Acad. Sci. Paris, 1971, 273, 1231.

(164) - P. BOTHOREL, E. DULOS, J.P. DESMAZES, B. LE GRIVES - C. R. Acad. Sci. Paris, 1971, 273, 1344.

(165) - S. LEACH, A. LOPEZ-CAMPILLO, R. LOPEZ-DELGADO, M.C. THOMAS-MAGOS - J. de Phys., 1967, 28, C_3-147.

(166) - C. MICHEL - Thèse 3ème cycle, Orsay, 1971.

(167) - D.J. MORANTZ - Chem. Phys. Letters, 1970, 5, 20.

(168) - F. DUPUY, M. MARTINAUD, G. NOUCHI, J.M. TURLET - J. Chim. Phys., 1972, 69, 614.

(169) - R.J. W. LE FEVRE - Adv. Phys. Org. Chem., 1965, 3, 1.

(170) - M.J. HURON, P. CLAVERIE - J. of Phys. Chem., 1972, 76, 2123.

(171) - YU I. GLUSHKOV, B.M. YAYORSKII, V.A. GANIN - Optics and Spect., 1971, 31, 43.

(172) - A. MULLER - Proc. Roy. Soc., A 120, 1928, p. 437.

(173) - N. NORMAN, H. MATHISEN - Acta Chem. Scand., 1964, 18, 353.

(174) - N. NORMAN, H. MATHISEN - U.S. Dept. Com. Office, Tech. Serv. PB, Rept. 171, 1960, p. 181.

(175) - D.S. Mc CLURE, O. SCHNEPP - J. Chem. Phys., 1955, 23, 1575.

(176) - E.V. SHPOL'SKII, L.A. KLIMOVA, G.N. NERSESOVA, V.I. GLYADKOVSKII - Optics and Spect., 1968, 24, 25.

(177) - D.P. GRAIG, P.C. HOBBINS - J. Chem. Soc., 1955, 2309.

(178) - E.A. CHANDROSS, J. FERGUSSON, E.G. McRAE - J. Chem. Phys., 1966, 45, 3546.

(179) - C. PFISTER - J. Chim. Phys., 1970, 67, 418.

(180) - A. MARTINEZ - Thèse Bordeaux, 1967.

(181) - S.C. ABRAHAMS, J. MONTEATH ROBERTSON, J.G. WHITE - Acta Cryst., 1940, 2, 233.

(182) - G. DUROCHER - J. Chim. Phys., 1969, 66, 637.

(183) - F. DÖRR, M. HELD - Angew. Chem., 1960, 72, 287 et 1966, 78, 457.

(184) - Y. TANIZAKI, S.I. KUBODERA - J. Mol. Spect., 1967, 24, 1 et Réf. citées.

(185) - H. JAKOBI, A. NOVAK, H. JUHN - Z. Elektrochem., 1962, 66, 863 et Réf. citées.

(186) - E.W. THULSTRUP, J. MICHL, J.H. EGGERS - J. of Phys. Chem., 1970, 74, n° 22 et Réf. citées.

(187) - R.S. STEIN, B.E. READ - J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 1969, 8, 255.

(188) - A. SAUPE - Molecular Cryst., 1966, 1, 527.

(189) - E. SACKMANN, H. MÖHWALD - Chem. Phys. Letters, 1972, 12, 467.

(190) - S. KIELICH - Acta Phys. Polonica, 1962, 22, 65.

(191) - A. SCHWEIG - Chem. Phys. Letters, 1967, 1, 163.

(192) - A.T. AMOS, G.G. HALL - Theoret. Chim. Acta, 1966, 6, 159.

(193) - A. SCHWEIG - Mol. Physics, 1968, 14, 533.

(194) - R. LAPOUYADE, P. BOTHOREL - C. R. Acad. Sci. Paris, 1967, 265, 707.

(195) - A. UNANUE, P. BOTHOREL - Bull. Soc. Chim., 1966, p. 1640.

(196) - P. BOTHOREL, A. UNANUE, C. GARDERE, N.P. BUU-HOÏ, P. JACQUIGNON, F. PERIN - Bull. Soc. Chim., 1966, p. 2920.

(197) - P. BOTHOREL, E. DULOS, J.P. DESMAZES, B. LE GRIVES - C. R. Acad. Sci. Paris, 1971, 273, 1344.

(198) - B. LE GRIVES - résultat non publié.

Vu et Approuvé

Bordeaux, le 30 mars 1973

Pour le Président de l'Université de BORDEAUX I

le Premier Vice-Président

M. RIMPAULT